UNIVERSITY OF HAWAII LIBRARY

Ausgegeben am 30. Juli 1950

AND 117 JUNI 1950 HEFT 3

KOLLOID ZEITSCHRIFT

EITSCHRIFT FÜR REINE UND ANGEWANDTE KOLLOIDWISSENSCHAFT

gan für das Gesamtgebiet der wissenschaftlichen und technischen Kolloidchemie und Kolloidphysik

zur Zeit vereinigt mit den

KOLLOID-BEIHEFTEN

Herausgegeben von

LOTHAR HOCK
MARBURG/LAHN

F. HORST MÜLLER
MARBURG/LAHN

Patentteil: **J. REITSTÖTTER**, Berlin

INHALT

... der Medizinischen Universitätsklinik Zürich

...nderly, Ch. Über lipophile Eigenschaften ...ler Serumproteine. Modellversuche zur bio... ...ogischen Elution (mit 3 Abb.) 137

... der Chemischen Abteilung am Hygienischen ...Institut der Universität Kiel

...iele, H. und H. Micke, Über Ionotropie. ...Einfluß der Mizellen (mit 19 Abb.) . . . 144

...enburg, K. (Leipzig), Zur molekular-kine... ...ischen Auffassung der Flüssigkeiten (mit ... Abb.) 153

... dem Institut für Physikalische Chemie der ...Universität Halle-Wittenberg

...tzger, G. und F. Sauerwald, Beobach... ...ungen über die mechanischen Eigenschaften ...on Perlon (mit 1 Abb.) 176

...senschaftliche u. technische Sammelberichte

...g, N. (Malmö/Schweden), Die physikalische ...truktur der Milch und Milchprodukte (mit ... Abb.) 180

Tagungsberichte

Zahn, H. Hauptversammlung des Vereins der Textilchemiker und Koloristen vom 4. bis 6. Mai 1950 in Badenweiler 190

Bücherbesprechungen 192

Referate:

I. Grenzschichtforschung 194

II. Film- und Fadenforschung 198

III. Kolloidforschung 198

IV. Methoden, Apparate, Analyse 202

VI. Biochemie und Medizin 204

VII. Technische Kolloidforschung 205

Autoren-Register 209

Sach-Register 220

...ERLAG VON DR. DIETRICH STEINKOPFF, DARMSTADT

Die nächsten Hefte der **„Kolloid-Zeitschrift"** werden u. a. folgende Arbeiten enthalten:

Auerbach, R. (Neumünster/H.), Über den Binnendruck

Brintzinger, H. und H. Wolff (Heidenheim/Brenz), Untersuchungen über die Erhöhung der Wasser- und Kochbeständigkeit von Kasein- und anderen Eiweißfasern.

—, Quellen und Lösen von Kasein.

Goldstein, K. R. (Berlin), Gelbildung der Polyvinylchloride

—, Quellung und Auflösung der Polyvinylchloride.

Gruner, E. und R. E. Vogel (Clausthal-Zellerfeld), Das Quellungsverhalten von Kalzium- und Natrium-Bentonit und seine Deutung.

Jenkel, E. und R. Heusch (Aachen), Weichmacherwirkung und innere Beweglichkeit des Weichmachermoleküls.

—, und E. Klein (Aachen), Über das Kristallisieren des Polyurethans

Manegold, E. (Höxter), Schaum.

—, Freie und erzwungene Schwebungen.

Pupke, H. (Greifswald), Bemerkungen zu den Grundgleichunge der mechanischen Vorgänge beim Spinnprozeß des Kupfe Kunstseide-Streckspinnverfahrens.

Rögener, H. (Erlangen). Zur Messung der Diffusion in Flüssi keiten nach einem Interferenzverfahren.

Schwaben, R. und H. Umstätter (Berlin), Strukturmechani rheonomer Systeme XVI: Zur rheologischen Theorie d Lagerreibung.

Srivastava, A. M. (Allahabad), Schallfortpflanzung in gelat nösen Substanzen.

Stauff, J. (Frankfurt/Main-Höchst), Beiträge zur Therm dynamik kolloider Systeme.

Tschapek, M. und R. E. Ruhstaller (Buenos Aires), Ein Mikroküvette zur Messung der kataphoretischen Wanderung geschwindigkeit des Sols.

Wolf, F. und F. Sauerwald (Halle), Oberflächenspannung messungen: Über Versuche an der Blasendruckmethode i Falle schlechter Benetzung.

Mitarbeiter-Bedingungen:

Manuskripte werden von den Herausgebern sowie vom Verlag entgegengenommen. Sie müssen leich leserlich, einseitig und mit Schreibmaschine geschrieben sein.
Die Schriftleitung bittet um Verständnis dafür, daß bei allen für die Kolloid-Zeitschrift eingehende Beiträgen besonders strenge Auswahl getroffen und besonderer Nachdruck auf größtmögliche Kürz gelegt werden muß. **Abbildungen** können nur Aufnahme finden, wenn gute reproduktionsfähig Vorlagen beigegeben werden. Ihre Zahl soll auf das unbedingt notwendige Maß beschränkt sei Tabellen usw. können nur gebracht werden, wenn sie klar und übersichtlich gegliedert und geschriebe sind und wenn sie sich innerhalb des Satzspiegels unterbringen lassen. Werden Arbeitsergebniss usw. durch Tabellen oder Abbildungen erläutert, so ist nach Tunlichkeit nur eine dieser Möglich keiten anzuwenden. Knappe Zusammenfassung am Schlusse der Arbeiten ist nach wie vor not wendig. Die Verwendung von Kleindruck erhöht die Übersichtlichkeit und Lesbarkeit einer Arbeit Das Wesentliche wird dabei durch die normale Textschrift hervorgehoben. In den Manuskripten sin deshalb die Teile, die mit Kleindruck gebracht werden sollen, zu kennzeichnen. **Wissenschaftlich Kurzberichte,** die eine rasche Sicherung der Priorität in den einschlägigen Gebieten ermöglichen, solle möglichst einen Umfang von 1 höchstens 2 Schreibmaschinenseiten besitzen und keine oder nur gan wenige Abbildungen enthalten.
Literaturangaben sollen bei Zeitschriften nur Autorennamen, Bezeichnung der Zeitschrift, Band zahl, Seite und Erscheinungsjahr, bei Büchern den Titel, Erscheinungsort und Jahreszahl enthalte In jedem Falle wird der Eingang einer Arbeit sogleich bestätigt. Über die Annahme eines Manuskripte zur Veröffentlichung wird dem Autor weiterhin Mitteilung gemacht. Die Arbeiten gelangen im all gemeinen in der Reihenfolge des Eingangs zum Abdruck. — Autoren von Originalarbeiten erhalte bis zu 75 Sonderdrucke kostenlos, weitere Exemplare werden nur auf besonderen Wunsch un gegen Berechnung geliefert. — Der Verlag behält sich das ausschließliche Recht der Vervielfältigun und Verbreitung der in dieser Zeitschrift erscheinenden Originalarbeiten während der gesetzliche Frist vor. — Originalbeiträge, Wissenschaftliche Kurzberichte und Tagungsberichte sind an Herr **Prof. Dr. F. Horst Müller, (16) Weilburg/Lahn, Limburgerstr. 12,** Bücherbesprechungen, Referate Sammelreferate und sonstige redaktionelle Mitteilungen, sind an Herrn **Prof. Dr. Lothar Hock (16) Krofdorf bei Gießen** einzusenden. Patentberichte sind zu senden an Herrn **Prof. Dr. Jos. Reitstötter, (1) Berlin-Nikolassee, Krottnauerstraße 82.**

Geschäftliche Bedingungen:

Die Kolloid-Zeitschrift erscheint monatlich mit einem Heft im Umfang von durchschnittlich 4 Druckbogen 3 Hefte bilden einen Band. Preis des Bandes DM 24,—. Im Jahr erscheinen möglichst 4 Bände. Die Mitglieder der Kolloid-Gesellschaft erhalten die Kolloid-Zeitschrift zum Vorzugspreis mit 20 Prozen Ermäßigung. Die Zeitschrift ist durch alle Buchhandlungen des In- und Auslandes sowie direkt durch den Verlag zu beziehen. — Alle geschäftlichen Mitteilungen wegen Abonnement usw. werden an den **Verlag Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt, Holzhofallee 35,** Telefon 2966, erbeten. Ebenso wird gebeten, Bücher zur Besprechung an den Verlag einzusenden. Schriftverkehr betreffend Anzeigen ist direkt mit der **Anzeigenverwaltung Dr. Karl Niedermeyer, Frankfurt a.M.-West,** Georg-Speyer-Straße 76, Fernruf 75036 (Postscheck Frankfurt a.M. 19383) zu führen.

Zahlungen für den Verlag Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt, können auf nachstehende Konten geleistet werden Postscheckkonto Frankfurt/M. Nr. 95697 oder Hessische Bank Darmstadt 46626

Abkürzung des Titels dieser Zeitschrift für Literaturnachweise: Kolloid-Z.

Verlag Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt — Lizenz Nr. US-W-2040
Herausgeber: Professor Dr. Lothar Hock, Marburg/Lahn und Professor Dr. F. H. Müller, Marburg/Lahn
Erscheinungsweise: monatlich einmal — Preis pro Band DM 24,—. Printed in Germany

KOLLOID-ZEITSCHRIFT
zur Zeit vereinigt mit den **Kolloid-Beiheften**
Band 117 Juni 1950 Heft 3

Aus der Medizinischen Universitätsklinik Zürich

Über lipophile Eigenschaften der Serumproteine

Modellversuche zur biologischen Elution

Von Ch. Wunderly

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 17. 3. 1950)

Ähnlich wie in der chromatographischen äule das Elutionsmittel adsorbierte Stoffe blöst, so werden aus dem Gewebe im Organismus des Warmblüters durch das umpülende Blutserum Abbauprodukte des toffwechsels, Pigmente und Toxine eluiert. Diese biologische Elution wird in erster inie durch die Serumproteine bewerkstelgt; es ist deshalb gegeben, daß deren Gealt und Zusammensetzung nach Proteinaktionen für den Umfang der Bindung erantwortlich ist. Wenn wir die Gesamteit dieser Bindung als Transportvolumen ezeichnen, so ist dasselbe maßgeblich für e Stoffmenge, welche pro Zeit- und Vomeneinheit dem Ausscheidungsorgan zueführt wird. Nun sind Austauschvorgänge n Gewebe, der Leber, der Milz, dem Retiuloendothelialen System der experimentelln Messung nur schwer zugänglich; um t reproduzierbaren Werten zu gelangen, aben wir deshalb an Stelle des lebenden ewebes ein Adsorptionsmodell geschaffen Wunderly[1])]. Dasselbe besteht aus cheiben tierischer Hautfaser-Membran (nicht ellophan), wie sie von Firmen des Fleischarengroßhandels leicht erhältlich ist. iese Hautfaserscheiben haben wir mit den asserlöslichen Azofarbstoffen Evans-Blue, enzoblau, Trypanblau, Trypanrot und Vikriablau angefärbt und aus dem Farbstoffschwund kolorimetrisch festgestellt, wiel von dem Farbstoff auf die Hautfaser g; anschließend wurde jeweils die Elun bestimmt durch Albumin oder weitere rumproteine. Die genaue Zusammensetzng der Patientensera lernten wir aus der lektrophorese, so daß die Elution als quantativer Meßvorgang charakteristische Abngigkeiten erkennen ließ.

Für die Bindung wasserlöslicher Farbffe, Pigmente und Pharmaka an die Semproteine liegen die grundlegenden, systematischen Untersuchungen der Bennholdschen Schule [Bennhold[2])] vor; die benutzten Methoden waren der Färbeversuch an Gefrierschnitten, Kataphorese und neuerdings die Elektrophorese [Bennhold, Ott u. Wiech, 1950[3])]. Ähnliches wurde angestrebt durch die Ausschüttelung mit Tierkohle [Ehrström[4])], sowie die konkurrierende Adsorption von Kongorot durch Watte [Schmid[5])]. Dagegen wurde die Bindung fettlöslicher Substanzen nur selten geprüft, und doch kommt ihnen erhöhte Bedeutung zu, seit die Lipoidträgerfunktion der α- und β-Globuline im Blutserum erkannt wurde [vgl. Edsall, 1947[6])]. Um die lipophilen Eigenschaften der Proteine zu prüfen, haben wir erst Hautfasermembranen mit Sudanrot I, Sudanschwarz B und Blau B. Z. L.[18]) (Ciba) gefärbt und anschließend die Elution durch Serumalbumin gemessen [Wunderly[7])]. Es ergab sich, daß Sudanrot I (Grübler, Leipzig) für solche Meßzwecke am besten geeignet ist, weshalb wir es als lipophilen Indikatorfarbstoff beibehalten. Die damit entwickelte Standardelution wird in vorliegender Arbeit dazu benutzt, um die Temperaturabhängigkeit des hydrophilen Evans-Blue[17]) zu vergleichen, ferner die Wirkung eines lipotropen Stoffes [Cholin[44])], die Folgen einer vorgängigen Entlipoidierung des Serum, die Abhängigkeit vom Gehalt an α- und β-Globulin, sowie zu einem Modellversuch zur Gewebsaffinität.

Meßmethode

Meßmethode. Dazu werden aus Hautfasermembran (Fabrikat „Naturin", Schweden) Scheibchen gestanzt von 9 cmϕ und 480 mg + 10 mg Gewicht. Je ein solches Scheibchen wird in eine Petrischale von 9,5 cmϕ gelegt und mit 30 ccm einer Lösung übergossen, welche als Indikatorfarbstoff 0,6 ccm Sudanrot I (100 mg% in Aethanol 96%) neben 11 ccm Aethanol 96% und 18,4 ccm Wasser enthält. Die bedeckte Petrischale wird

bei Zimmertemperatur stehen gelassen; die Membran alle 24 Std. mit einer Pinzette umgedreht. Nach 96 Std. zeigt der kolorimetrisch ermittelte Farbstoffschwund (Stufenphotometer von Zeiss, Filter S_{50}), daß 570—620 γ Sudanrot auf die Membran gezogen sind [vgl. Romeis[8])]; allfällige Verdunstung wird vorgängig der Messung ausgeglichen. Die gefärbten Membranen werden mit Wasser kräftig abgespült und noch in feuchtem Zustande mit der Elutionsflüssigkeit (Albumin, Serum, Plasmaersatzmittel) gleichmäßig überspült. Soll die Elution länger als 24 Std. gemessen werden, so ist es empfehlenswert, die Petrischalen in den Eisschrank zu stellen, um die Sole keimfrei zu erhalten.

Ergebnisse

Es sollte die eluierende Wirkung von Serumalbumin (Präparat der Cutter Laboratories, Chicago; 99%, salzarm) und von Subtosan (französisches Blutplasmaersatzmittel) für Evans-Blue und Sudanrot vergleichend gemessen werden. Dazu wurden Scheibchen von Hautfasermembran soweit angefärbt, daß sie von den genannten Farbstoffen 280—285 γ enthielten. Als Elutionsflüssigkeit dienen je 30 ccm von 1% Albumin und 1% Subtosanlösungen in 0,85% NaCl. Um den Charakter der Sorption zu erkennen, werden die Lösungen nach 24 Std. auf ihren Farbstoffgehalt geprüft und weggegossen. Analoge Lösungen ersetzen sie für die nächsten 24 Std. Durch diese viermalige Staffelung erreicht man den Effekt einer protrahierten Elution.

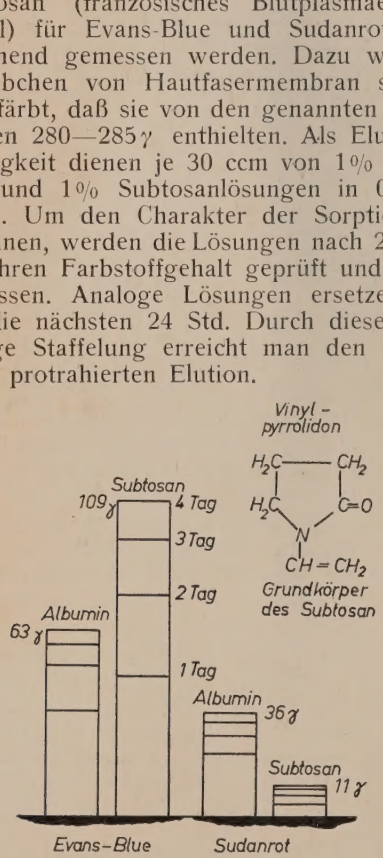


Abb. 1

Die Kolonnen obenstehender Abb. zeigen die totale Elution nach 96 Std.; dabei wird deutlich, daß vom Serumalbumin nach dieser Zeit 23% des an der Hautfaser haftenden Evans-Blue (saurer Tolidinfarbstoff, Mol. Gew. 948) herausgelöst waren gegen 39% durch gleichviel Subtosan. Das Letztere zeigt somit eine überlegene Elutionswirkung; der Grundkörper des Subtosan ist das abgebildete Vinylpyrrolidon, welches indessen in hochpolymerer Form vorhanden ist, so daß es ein Mol. Gew. von 10000—50000 erreicht. Aus dieser Polydispersität möchten wir auch die bemerkenswert gute Elution des zweiten und dritten Tages herleiten; offenbar gelingt den feindispersen Anteilen des Subtosan zu einem Zeitpunkt noch eine Elution, wo die durchschnittlich 69000—70000 großen Albuminteilchen nicht mehr gleich wirksam sind. Es würde das darauf hinweisen, daß mit der Elution des zweiten und der folgenden Tage Diffusionsvorgänge verknüpft sind, während am ersten Tag hauptsächlich die oberflächlich adsorbierten Farbstoffteilchen zur Elution gelangen; in der Folge tritt an der Membranoberfläche eine Farbstoffverarmung ein. Daß ein gröberdisperses Protein eine geringere Elutionswirkung aufweist, haben wir bewiesen mit Fibrinogensol als Elutionsflüssigkeit[1]); dieses Faserprotein mit einem Teilchengewicht von 300000—500000 erreicht mit Evans-Blue nur eine Elution von knapp 30% derjenigen von Albumin. Die Verhältnisse ändern sich, sowie man die Elution des lipophilen Sudanrot betrachtet; während Serumalbumin innerhalb 4 Tagen 12% des an der Membran haftenden Farbstoffes eluiert, gelingt dem Subtosan nur die Elution von 4%. Den lipophilen Seitengruppen des Albumin (Phenylreste, $-C_n H_{2n+1}$ Alkylreste) gelingen homöopolare Kohäsionsbindungen, während man von dem Lipoidgehalt des Reinalbumin, der nach Cohn u. a.[9]) höchstens 0,04% Cholesterin beträgt, keine meßbaren lipophilen Effekte erwarten darf.

Um die Temperaturabhängigkeit der Elution von Evans-Blue und Sudanrot durch Serumalbumin zu prüfen, wurden Scheibchen mit 285 γ Evans-Blue und solche mit 540 γ Sudanrot der Elution durch 30 ccm 1% Albuminsol unterworfen. Dazu wurden Doppelversuche angesetzt bei 2° und bei 38°.

Tabelle 1
Temperaturabhängigkeit der Elution

Temperatur	Farbstoff	Elution von γ Farbstoff pro mg Albumin			
		24	48	72	120 Std
2°	Evans-Blue	0,08	0,12	0,15	0,18
	Sudanrot	0,11	0,17	0,23	0,24
38°	Evans-Blue	0,42	0,43	0,45	0,49
	Sudanrot	0,17	0,21	0,23	0,23

Daraus geht hervor, daß die Elution de hydrophilen Evans-Blue einen wesentlich

größeren Temperaturkoeffizienten besitzt als jene von Sudanrot, jedoch werden beide Farbstoffe bei höherer Temperatur stärker eluiert. Nun werden Diffusionsvorgänge durch Temperaturerhöhung beschleunigt, dagegen die Adsorption vermindert [Weiser[10])]. Offenbar wird das Konzentrationsgefälle zwischen Farbstoff (Adsorbend) und Elutionsflüssigkeit (Albuminsol) bei höherer Temperatur rasch wieder hergestellt. Der geringe Temperaturkoeffizient des Sudanrotes mag erklärt werden durch seine stärkere Adsorption (Regel von Lundelius), denn im wäßrigen Milieu ist Sudanrot sehr viel unlöslicher [Heymann u. Boye[11]); Berger[12])].

Um weiterhin den Vorgang der Serumelution zu charakterisieren, mischten wir demselben als lipophile Agenzien Cholinchlorid*) und glykocholsaures Na*) zu; von einem normalen Serum (Mensch) mit einem Gesamtproteingehalt von 6,8% fügten wir zur Elutionsflüssigkeit je 2 ccm, so daß darin 136 mg Serumproteine enthalten waren. Dazu kommen je 2 ccm Soerensen-Phosphat-Pufferlösung $\frac{\text{mol}}{12}$ welche das p_H auf 7,1 halten. Als Volumausgleichsflüssigkeit dient stets 0,85 % NaCl. Parallel geführte Leerversuche ergaben mit proteinfreien Lösungen keine meßbare Elution. Die Hautmembranen waren mit durchschnittlich 605 γ Sudanrot gefärbt. Die Petrischalen standen bei 2° im Eisschrank.

Tabelle 2

Beeinflussung der Serum-Elution von Sudanrot durch Cholinchlorid und glycocholsaures Na

Die 30 ccm Elutionsflüssigkeit enthält je 136 mg Serumproteine, ferner:	1	2	3	4	5
Cholinchlorid, molar	—	$\frac{1}{450}$	$\frac{1}{300}$	$\frac{1}{150}$	$\frac{1}{50}$
Elution von Sudanrot in γ Farbstoff pro mg Protein					
nach 48 Std.	0,44	0,43	0,44	0,46	0,50
nach 120 Std.	0,53	0,53	0,53	0,56	0,61
Glycocholsaures Na, molar	—	$\frac{1}{1500}$	$\frac{1}{750}$	$\frac{1}{30}$	$\frac{1}{15}$
Elution von Sudanrot in γ Farbstoff pro mg Protein					
nach 48 Std.	0,43	0,43	0,43	0,45	0,51
nach 120 Std.	0,51	0,51	0,52	0,59	0,67

Mithin verstärken beide Zusätze die Serumelution von Sudanrot etwa gleich stark. Die Abhängigkeit der Elution vom Serumgehalt ist nicht linear; verdünnte Serumlösungen eluieren mehr als gehaltreiche wegen der erhöhten Dispersion der Proteine. Proteingehalte von 10—35 mg in den 30 ccm Elutionsflüssigkeit eluieren nach 96 Std. bei 2° ca. 0,57 γ Sudanrot pro mg Protein, während dieser Wert bei 140 mg Serumprotein auf 0,51 γ sinkt. Beträgt der Gehalt an Serumprotein 700 mg, so sinkt die Elutionswirkung pro mg gar auf 0,17 γ Sudanrot; neben der gröberen Dispersion hindert die erhöhte Viskosität der Elutionsflüssigkeit die Diffusionsvorgänge an der Membranoberfläche.

Als weitere Aufgabe galt es die Frage zu beantworten, an welche Fraktionen des Serumproteins das lipophile Sudanrot nach der Elution gebunden ist. Hierfür war die Elektrophorese die geeignete Methode [vgl. Bennhold u. Mitarb.[3])], nur mußte dafür im Serum der Fettfarbstoff erst entsprechend angereichert werden. Nachdem die oben besprochene Konzentrationsreihe uns gezeigt hatte, daß verdünnte Serumlösungen am meisten Sudanrot pro mg Protein eluieren, wurden 2 Lösungen hergestellt, welche neben 28,4 ccm 0,85% NaCl 1,6 ccm normales Serum enthielten. Nach 48 Std. bei 2° C hatten diese Serumverdünnungen 48 resp. 60 γ Sudanrot eluiert. Darauf wurden frische Sudanrot-gefärbte Membranen eingelegt und nach 48 Std. dieselben nochmals ausgewechselt. Nach insgesamt 144 Std. enthielten die beiden Serumverdünnungen 84 resp. 90 γ Sudanrot. Die beiden Lösungen wurden alsbald vereinigt und das Volumen durch Druckdialyse in steriler Stickstoffatmosphäre auf 10 ccm reduziert; diese wurden wie üblich gegen isotonischen Veronal-Azetat-Puffer nach Michaelis dialysiert und der Elektrophorese bei p_H 7,9 und $\mu = 0{,}1$ unterworfen [vgl. Wuhrmann u. Wunderly, 1947[13])].

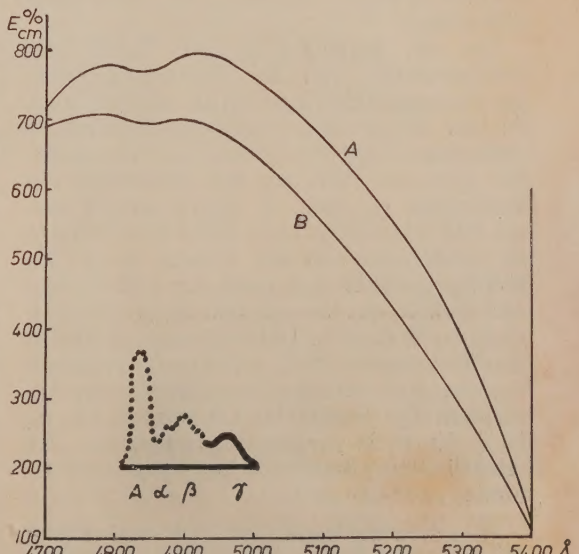


Abb. 2

*) Die Substanzen waren uns freundlicherweise von der Firma F. Hofmann-La Roche, Basel, zur Verfügung gestellt worden.

Vorgängig der Elektrophorese wurde im Beckman-Quarz-Spektralphotometer, Modell DU, das Spektrum der angereicherten Serum/Sudanrot-Lösung aufgenommen (Kurve B, Abb. 2) und anschließend auch dasjenige einer gehaltgleichen, aber eiweißfreien Lösung von Sudanrot in Alkohol 45% (s. Kurve A., Abb. 2). Ein Vergleich der beiden Kurven A und B zeigt deutlich die Verminderung der spezifischen Absorption $E^{\%}_{cm}$ als Folge der Eiweißbindung des Fettfarbstoffes. Ähnliche Effekte werden erhalten durch die Bindung von Bilirubin an Albumin [Löffler, Wunderly u. Wuhrmann[14])], ferner von den Azofarbstoffen Methylorange, Orange I und II, Azosulfathiazol und Amaranth an Albumin [Klotz[15])]. Das Diagramm der Elektrophorese (s. Abb. 2, oben) zeigt gestrichelt diejenigen Proteinfraktionen, welche Bindung aufnehmen mit Sudanrot und folglich für die Elution dieses Fettfarbstoffes verantwortlich sind. Aus dem Diagramm geht eindeutig hervor, daß dabei nicht nur die lipoidtragenden α- und β-Globuline, sondern auch das Albumin beteiligt ist. Überall ist die Rotfärbung so intensiv, daß sie sich mit Agfacolorfilm deutlich abbildet. Bemerkenswerterweise bleibt die γ-Globulinzacke, in deren Größe sich die Abwehrvorgänge des Organismus spiegeln, völlig ungefärbt; ebenso ist der Übergang vom gefärbten Teil des Diagrammes zum ungefärbten nicht allmählich, sondern scharf abgegrenzt. Es besteht somit eine deutlich sichtbare Scheidung der chemischen Affinitäten.

Um die Abhängigkeit der Elution des Fettfarbstoffes von der Zusammensetzung der Serumproteine deutlich zu machen, wurde das Serum eines Nephrose-Patienten*) entlipoidiert und die Elution vor- und nachher gemessen. Wie aus der Elektrophorese hervorgeht (s. Abb. 3, oben) enthält dieses Patientenserum etwa die 8-fache Menge an α-Globulin und das 4-fache an β-Globulin gegenüber dem normalen Gehalt; ferner enthält das Serum 690 mg% Gesamtcholesterin (normal 100—200 mg%). Dieser krankheitshalber stark erhöhte Lipoidgehalt bewirkt auch eine geringere spezifische Adsorption des Serum im Ultraviolett bei p_H 10 (s. Kurve N in Abb. 3), gegenüber der schraffierten, physiologischen Schwankungsbreite normaler Sera.

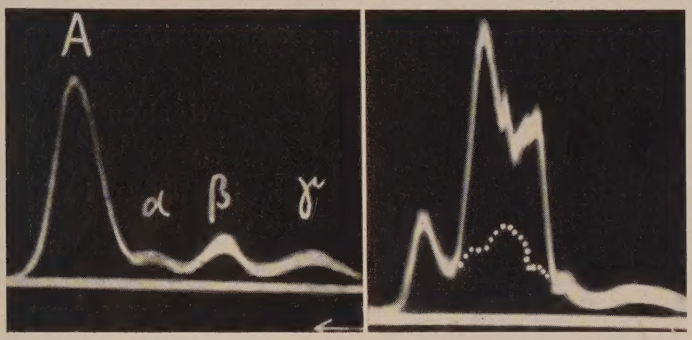
*) Für das wir Herrn Prof. G. Fanconi (Dir. des Kantonalen Kinderspitals Zürich) sehr zu Dank verpflichtet sind.

Eine Entlipoidierung mußte die Zusammensetzung nachdrücklich ändern. Dazu benutzten wir die von Kunkel u. a.[16]) angegebene Methode, wonach 5 Teile Reagens (12% NaCl und 1% Phenol in Wasser) zu 1 Teil Serum unter Rühren zugetropft werden. Über Nacht wird bei 2° belassen, darauf vom obenaufschwimmenden Lipoid abzentrifugiert und die Lösung mittels Druckdialyse auf 10 ccm eingeengt; es folgen 10 Std. Dialyse gegen fließendes Wasser, sowie 48 Std. gegen oft erneuerten Veronal-Azetat-Puffer. Die anschließende Elektrophorese zeigt als Folge der Lipoidextraktion die Abnahme der Flächen, welche dem α- und dem β-Globulin zukommen (s. punktierte Linie im Diagramm b, Abb. 3). Da die Proteingradienten sich in der Elektrophorese nach der Entlipoidierung nicht mit gleicher Schärfe abbilden, so ist die Interpretation der punktierten Linie nicht mit derselben Genauigkeit möglich. Ähnliche Erfahrungen machten Blix und Pedersen[45]) sowie Moore u. a.[46]). Es resultiert daraus eine Abnahme der Gesamtlipoide von 93% und des Proteins von 7%. Es steht dies in Übereinstimmung mit den Angaben der Autoren, welche eine Lipoidabnahme von 85 bis 95% festgestellt haben. In untenstehender Tab. 3 sind die Ergebnisse der kombinierten Prüfung von hydrophilen und lipophilen Eigenschaften, vor und nach der Entlipoidierung, vereinigt. Für den Elutionsansatz mit Evans-Blue kommen 0,2 ccm des Serum zu 30 ccm 0,85% NaCl, und für denjenigen mit Sudanrot 2 ccm Serum zu ebensoviel NaCl. Diese Zusammensetzung gibt nach 48 Std. bei 2° eine meßtechnisch günstige Elution.

Die eluierten Farbstoffmengen zeigen deutlich, wie die starke Dysproteinaemie bei Nephrose die Bindefähigkeit des Serum verändern; gegenüber der Elutionsleistung eines normalen Serum (= 100%) werden nur 14% Evans-Blue und nur 85% Sudanrot eluiert. Nach der Entlipoidierung sinken diese Zahlen gar auf 10% und 65%; somit wird der Rückgang beim lipophilen Sudanrot besonders stark. Demgegenüber sind die pro mg Protein eluierten Farbstoffmengen wesentlich größer als bei normalem Serum. ein erhöhter Gehalt der lipoidtragenden α- und β-Globuline verstärkt also die lyophilen Eigenschaften eines Serum ganz allgemein.

Über den Umfang der Sorptionsvorgänge an Gewebe entscheidet nicht nur die Stärke der Bindung des Adsorptiv an die Serumproteine, vielmehr auch die Affinität des Adsorptiv zum Gewebe. Die Letztere kann krankheitshalber sehr verschieden Werte annehmen, wie es Bennhold[29]) am Verschwinden von Kongorot aus der Blutbahn (Amyloid-Patienten)[32-35]), später Stroebe[30]) an Bilirubin(Gallenfarbstoff), sowie die zahlreichen Studien mit Evans-Blue[36-39]) und Bromsulfophtalein[40-43]) bewiesen haben.

Wir versuchten durch entsprechende Vorbehandlung der von uns verwendeten Hautfasermembran die Änderung der Gewebsaffinität zu Farbstoffen modellmäßig nach



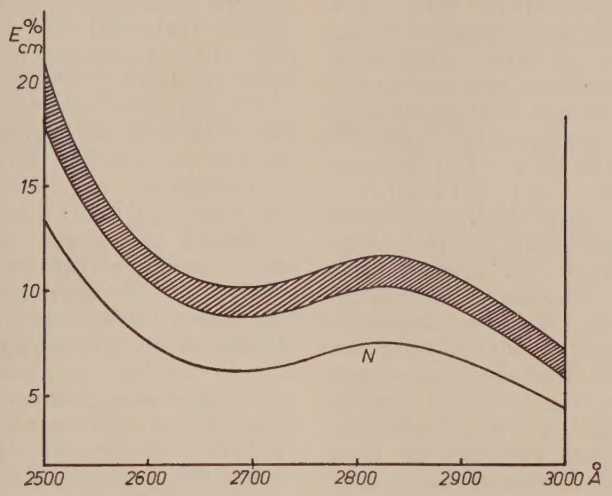


Abb. 3

Tabelle 3

Protein der Elutionsflüssigkeit	Proteingehalt des Serums	Elution, während 48 Std. bei 2° von Evans-Blue (hydrophil)		Sudanrot (lipophil)	
		γ Farbstoff	γ Farbstoff pro mg Protein	γ Farbstoff	γ Farbstoff pro mg Protein
	g %				
Serum, normal	6,0 — 7,5	145 — 165	10,0 — 14,0	57 — 62	0,29 — 0,32
Nephrose-Serum	3,8	21	26,2	51	0,53
Nephrose-Serum, entlipoidiert	3,5	15	21,4	39	0,33

zuahmen. Dabei ergab sich, daß ein 24-stündiges Eintauchen solcher Membranen in 1% Lösungen von Cholinchlorid, Glykocholsaurem Na sowie von Phenol die sorptiven Eigenschaften der Membranen gegenüber Sudanrot und Blau B. Z. L. (Ciba) noch nicht verändert. Werden dagegen 15 ccm normales Serum nach der Vorschrift von Kunkel (loc. cit.) entlipoidiert, die Lipoide in 10 ccm Bloorscher[31]) Mischung (Alkohol/Äther) aufgenommen, diese Lösung so auf die Membran verteilt, daß sie diese gleichmäßig benetzt und gleichzeitig mit dem Aufbringen das Lösungsmittel durch einen Heißluftstrom abgedunstet wird, dann ist die Hautfasermembran mit einer dünnen Lipoidschicht überzogen. Die ca. 10 mg Lipoid genügen, um der Membran einen gut sichtbaren Fettglanz zu verleihen. Wird nun eine solchermaßen beidseitig vorbereitete Membran in 30 ccm einer 2 mg% Lösung von Evans-Blue wie üblich eingetaucht, dann nimmt sie nach 6 Std. bei 18° nur 5% des Farbstoffes auf gegen 48% einer unvorbe-

handelten Membran; d. h. die Benetzbarkeit ist soweit herabgesetzt, daß eine Anfärbung der Membran mit hydrophilem Farbstoff nur noch in kleinem Umfang möglich ist.

Diskussion

Die parallele Messung der Elution von hydrophilen und lipophilen Farbstoffen gestattet die entsprechenden Eigenschaften eines Elutionsmittels abzuschätzen; während beim Albumin die hydrophilen Eigenschaften etwa doppelt so groß sind wie die lipophilen, ist das Verhältnis beim Plasmaersatzmittel „Subtosan" eindeutig zu Gunsten der Hydrophilie verschoben. Diese Aussage gründet sich auf die Elution von Evans-Blue und Sudanrot als Indikatorfarbstoffe; sie läßt den Antagonismus, wie er zwischen den beiden Löslichkeiten besteht, deutlich erkennen. Die pharmakologische Wichtigkeit dieses Verhältnisses, mit Hinsicht auf die biologische Elution, ist bekannt. Entsprechend der Baustruktur der sphäroiden Proteine (Albumin, Globulin) liegen die Bindungskräfte größtenteils an der Oberfläche des Eiweißteilchens. Eine hohe Dispersion begünstigt die Entfaltung dieser Bindungskräfte und verstärkt die Elution; deshalb finden wir die Elutionsleistung pro mg Protein in verdünnten Proteinsolen höher wie in gehaltreichen. Unter physiologischen Verhältnissen hängt die Dispersion eines Serum in erster Linie von seinem Albumingehalt ab. Die Elution von Fettfarbstoffen wird ferner begünstigt durch die Lipoproteide, wie sie in den α- und β-Globulinen vorhanden sind; hier gehen die Bindungskräfte von lipoiden Gruppen aus und führen zu homöopolaren Kohäsionsbindungen. Da diese Gruppen gleichzeitig hydrophob sind, führen sie zu einer Erhöhung der Grenzflächenspannung [vgl. Bergstermann[19])]. Als Gegenwirkung vergröbert sich die Dispersion der Serumproteine; parallel hierzu geht eine Steigerung der Kolloidlabilität, wie wir dies mit der Cadmiumsulfat-Reaktion an Modellversuchen nachgewiesen haben[22])[23]). Um ihrer Transportfunktion gleichwohl gerecht zu werden, übernehmen Globuline zusätzliche Bindungen von Substanzen, die unter normalen Verhältnissen allein mit Albumin wandern. Bennhold[20]) hat mittels Elektrophorese diese Verlagerung der Bindungskräfte mit zunehmendem Gehalt an Kongorot nachgewiesen und die Haftfestigkeit in Beziehung dazu gebracht, ob der Farbstoff „lebergängig" oder „nierengängig" ist. Das Verhältnis der Bindungskräfte (Tropismus), ob mehr hydrophil/lipophob oder umgekehrt, wird dann von besonderer Bedeutung, wenn versucht wird, die biologische Elution therapeutischen Zielen (Detoxikation) dienstbar zu machen. So ist es Schubert[21]) durch massive Kollidongaben (Grundkörper: Polyvinylpyrrolidon) im Tierversuch gelungen, die hydrophilen Eigenschaften der Blutflüssigkeit so zu erhöhen, daß Diaminrot vermehrt nierengängig wurde. Wir finden in vitro, daß Subtosan (gleicher Grundkörper wie im Kollidon) innert 96 Std. 16% mehr Evans-Blue (hydrophiler Farbstoff) eluiert, dagegen 9% weniger Sudanrot (lipophiler Farbstoff) wie gleichviel Albumin. Die standardisierte Elution erlaubt hier die exakte Vergleichsmöglichkeit und schafft die Basis für spätere Versuche in vivo. Als Gegenstück zu den Versuchen von Schubert haben wir in vitro den physiologisch gegebenen Tropismus des normalen Blutserum durch Zusätze von Cholinchlorid sowie von glykocholsaurem Na nach der lipophilen Seite hin verschoben (s. Tab. 2). Cholinchlorid[44]) gehört zu den lipotropen Faktoren [vgl. Schettler[24])] und stimuliert die Phosphorylierung von Lipoiden in den Därmen [Artom[25])]. Um Hepatitis epidemica therapeutisch zu beeinflussen, sind den Patienten bis zu 20 g täglich gegeben worden [Barklay u. a.[26])]; bei einem Plasmavolumen von 3000 ccm würde dies einen Gehalt ergeben von 660 mg%, während bei unseren Versuchen in vitro die Erhöhung der lipophilen Eigenschaften bereits bei 166 mg% Cholinchlorid meßbar wird. Das glykocholsaure Na strebt in wäßriger Lösung eine mizellare Struktur an, wozu der polar/apolare Bau des Moleküls die notwendige Voraussetzung bildet; gleich wie die übrigen gallensauren Salze wirkt es deshalb löslichkeitserhöhend [vgl. Ekwall u. Sjöblom[27])]; es wird in ähnlichen Gehalten lipophil wirksam wie Cholinchlorid; andererseits setzen beide Stoffe die Serumelution von Evans-Blue herab. [vgl. Wunderly[1])]. Auch hier wird somit der Antagonismus deutlich von hydrophilen und lipophilen Eigenschaften.

Während unsere bisherigen Untersuchungen hauptsächlich dazu dienten, die Faktoren festzulegen, welche die Lyophilie des Adsorptiv bestimmen, ist beabsichtigt, in einer weiteren Arbeit die sorptiven Eigenschaften des Adsorbens systematisch zu verändern. In einem vorläufigen Versuch wurde gezeigt, wie die Hautfaser

membran hydrophob gestaltet werden kann; dabei dürfte die gute Reproduzierbarkeit des Membranmaterials einen meßtechnischen Vorteil bieten gegenüber den Modellmembranen aus Gelatine, Albumin, Agar oder Kollodium [Michaelis[47])]. Hier sei hingewiesen auf die umfassenden Bearbeitungen der komplexen Vorgänge an Membranen durch Höber[48]) (1946) und Dean[49]) (1947). Erst das beidseitige Wissen von den Wechselbeziehungen zwischen flüssiger und fester Phase wird es ermöglichen, die Versuchsbedingungen so zu gestalten, daß sie als Modellreaktionen gelten können für die biologische Elution.

Für die Unterstützung der vorliegenden Arbeit sind wir der Sandoz-Stiftung zur Förderung der medizinisch-biologischen Wissenschaften in Basel sehr zu Dank verpflichtet.

Zusammenfassung

Auf Grund einer standardisierten Elution von hydrophilem Evans-Blue und lipophilem Sudanrot werden die lipophilen Eigenschaften von normalem Serum (Mensch), Serum mit Dysproteinaemie (Nephrose) sowie dem Plasmaersatzmittel Subtosan vergleichend gemessen.

Es werden die Wirkungen geprüft von lipotropen Faktoren, sowie einer Entlipoidierung des Serum auf dessen lyophile Eigenschaften.

Die Wertung der Ergebnisse geschieht im Hinblick auf Modellversuche zur biologischen Elution.

Literaturverzeichnis

[1]) Ch. Wunderly, Ärztl. Forschg. **4**, Nr. 1, 29 (1950).
[2]) H. Bennhold, E. Kylin u. St. Rusznyak, Die Eiweißkörper des Blutplasmas (Dresden und Leipzig 1938).
[3]) H. Bennhold, H. Ott u. M. Wiech, Dtsch. Med. Wschr. **75**, 11 (1950).
[4]) M. Ehrström, Acta med. Skand. (Schwed.) **91**, (1936/37).
[5]) J. Schmid, Wien. Z. inn. Med. **27**, 543 (1946); **28**, 237, 477 (1947).
[6]) J. T. Edsall, Adv. Protein Chemistry (Am.) **3**, 383 (1947).
[7]) Ch. Wunderly, Experientia **6**, (1950).
[8]) B. Romeis, Mikroskopische Technik (München 1948).
[9]) E. Cohn u. a., J. Am. Chem. Soc. (Am.) **68**, 459 (1946).
[10]) H. B. Weiser, Colloid Chemistry (NewYork 1948).
[11]) Heymann u. Boye, Z. physik. Chem. A. **150**, 219 (1930).
[12]) S. Berger, Rec. trav. chim. (Holl.) **50**, 377 (1931).
[13]) F. Wuhrmann u. Ch. Wunderly, Die Bluteiweißkörper des Menschen (Basel 1947).
[14]) W. Löffler Ch. Wunderly u. F. Wuhrmann, Schweiz. Med. Wschr. **79**, 595 (1949).
[15]) J. M. Klotz, Chem. Revs. (Am.) **41**, 393 (1947); J. Am. Chem. Soc. **68**, 2299 (1946).
[16]) H. Kunkel u. E. H. Ahrens, J. Clin. Invest. **28**, 1575 (1949); H. Kunkel, E. Ahrens u. W. Eisenmenger, Gastroenterology **11**, 499 (1948).
[17]) M. Gregersen, J. Gibson u. E. Stead, Am. J. Physiol. **113**, 54 (1935).
[18]) L. Lison, Histochimie animale (Paris 1936).
[19]) H. Bergstermann, Ärztl. Forschg. **3**, 247 (1949).
[20]) H. Bennhold, Verh. Dtsch. Ges. inn. Med. **33** (München 1949).
[21]) R. Schubert, Verh. Dtsch. Ges. inn. Med. **33** (München 1949); Ärztl. Forschg. **3**, 425 (1949).
[22]) Ch. Wunderly u. F. Wuhrmann, Brit. J. exp. Path. **28**, 286 (1947).
[23]) F. Wuhrmann u. Ch. Wunderly, J. Labor. Clin. Med. (Am.) **34**, No. 8, 1162 (1949).
[24]) G. Schettler, Ärztl. Forschg. **3**, 329 (1949); Z. ges. inn. Med. **4**, 718 (1949).
[25]) C. Artom u. W. Cornatzer, J. biol. Chem. **165**, 393 (1946).
[26]) Barklay, Kenney u. Cooke, Brit. Med. J. **2**, 298 (1945); Lancet **458** (1945).
[27]) P. Ekwall u. S. Sjöblom, Acta Chem. Scand. **3**, 1179 (1949).
[28]) A. Frey-Wyssling, Submicroscopic Morphology of Protoplasm and its derivatives (New York 1948), 94.
[29]) H. Bennhold, Z. exp. Med. **48**, (1925); Dtsch. Arch. klin. Med. **142**, 32 (1923).
[30]) F. Stroebe, Z. klin. Med. **120**, 95 (1932).
[31]) W. R. Bloor, Biochemistry of the fatty acids (New York 1943).
[32]) A. Taran u. A. Eckstein, Am. J. Med. Sci. **203**, 246 (1942).
[33]) A. Cohen, J. Lab. Clin. Med. **27**, 934 (1942).
[34]) M. Stemmerman u. O. Auerbach, Am. J. Med. Scie. **208**, 305 (1944).
[35]) P. Harmon u. G. Kernwein, Arch. Int. Med. (Am.) **70**, 416 (1942).
[36]) R. Noble u. M. Gregersen, J. Clin. Invest. (Am.) **25**, 158 (1946).
[37]) M. Gregersen u. R. Rawson, Am. J. Physiol. **138**, 698 (1943).
[38]) E. Cruickshank u. I. Whitfield, J. Physiol. (Engl.) **103**, 19 (1944).
[39]) R. Philips, A. Jeomans u. V. Dole, J. Clin. Invest. (Am.) **25**, 261 (1946).
[40]) D. Mac-Donald, Surg. Gynecol. Obstet. (Am.) **69**, 70 (1939).
[41]) O. Gaebler, Am. J. Clin. Path. **15**, 452 (1945).
[42]) J. Neefe u. J. Reinhold, Gastroenterology **7**, 393 (1946).
[43]) J. Mateer u. P. Steele, Gastroenterology **8**, 52 (1947).
[44]) T. H. Jukes, Ann. Rev. Biochemistry **16**, 193 (1947).
[45]) G. Blix u. K. Pedersen, Acta Chem. Scand. **1**, 511 (1947).
[46]) D. Moore, J. Roberts, M. Costello u. I. Schonberger, J. Biol. Chem. (Am.) **180**, 1157 (1949).
[47]) L. Michaelis, J. Gen. Physiol. **10**, 671, 685 (1927); Kolloid-Z. **62**, 2 (1933).
[48]) R. Höber, Physical Chemistry of Cells and Tisues (London 1946) 318, 347.
[49]) R. B. Dean, Chem. Revs. (Am.) **41**, No. 3, 503 (1947).

Aus der Chemischen Abteilung am Hygienischen Institut der Universität Kiel

Über Ionotropie

Einfluß der Mizellen

Von Heinrich Thiele und Heinrich Micke

Mit 19 Abbildungen

(Eingegangen am 13. März 1950)

Ein Maß für die Richtwirkung von Ionen auf anisotrope Kolloide ist die Stärke der Doppelbrechung der ionotropen Gele, gemessen am Gangunterschied in Millimikron unter vergleichbaren Bedingungen[1]).

Nachdem über die Wirkungsweise einfacher kugelsymmetrisch gebauter Ionen einige empirische Formulierungen gefunden worden waren, konnte der Einfluß der Mizellen untersucht werden. Fibrillare Mizellen, wie Vanadinpentoxyd, Hg-sulfosalizylsäure, Benzopurpurin und Seifen und auch laminare Mizellen wie Graphitsäure und Bentonit werden durch Ionen senkrecht zum Strom der diffundierenden Ionen ausgerichtet. So gut sich das Vanadinpentoxydsol für Untersuchungen ionotroper Gele eignet, so ergaben sich doch anfangs einige Schwierigkeiten.

Man beobachtet nämlich beim Vanadinpentoxyd mit dem gleichen Ionenpaar, allein durch Verändern der Solkonzentration, eine Vorzeichenumkehr der ionotropen Doppelbrechung. Bringt man in verschiedene Konzentrationen des gleichen Sols von Vanadinpentoxyd den gleichen Elektrolyten, also kleine Kristalle von 2—4 mg, so entstehen bei geringen Solkonzentrationen negativ doppelbrechende Gele, aber bei hohen Solkonzentrationen positiv doppelbrechende Gele. Von den einwertigen Gegenionen zeigt nur das Lithium diese Vorzeichenumkehr der Doppelbrechung. Die übrigen Alkaliionen bilden nur positiv doppelbrechende Gele. Zweiwertige Gegenionen, wie die Erdalkalien, bilden bei zunehmender Solkonzentration anfangs negativ und dann positiv doppelbrechende Gele. Drei- und vierwertige Gegenionen lassen nur ionotrope Gele mit negativer Doppelbrechung entstehen[2]).

Für eine Deutung dieser zunächst auffallenden Ergebnisse gibt es verschiedene Ansätze. Die erste Deutung geht von der Überlegung aus, daß im Sol des Vanadinpentoxyds nur eine einzige Art von Mizellen vorhanden ist. Die verschiedenen Ionen richten die Solteilchen verschieden aus — einmal tangential und dann radial — einmal senkrecht zum Ionenstrom und das andere Mal parallel hierzu.

Bei der zweiten Annahme befinden sich im Sol zwei Arten von Mizellen mit verschiedener elektrischer Ladung oder mit verschiedener Ladungsverteilung.

Nach der dritten, wahrscheinlichen Erklärung enthält das Sol zwei Arten von Mizellen, welche sich optisch verschieden verhalten.

Läßt man ein Sol von Vanadinpentoxyd einige Zeit — etwa zwei Wochen — altern, so bildet sich bei einer Mindestkonzentration von 0,4% V_2O_5 aus den einzelnen Mizellen durch Aggregation eine zweite Art von größeren Mizellen aus, die Taktoide. Die größeren Mizellen reichern sich in der unteren Hälfte des Sols als zweite Phase an. Man kann die beiden Phasen annähernd voneinander trennen, indem man sie abpipettiert. Es sind aber nur angereicherte Phasen, weil in der einen Phase auch immer eine bestimmte Menge der anderen Teilchenart vorhanden ist. Wenn sich die zweite Phase ausgebildet hat, so ändert sich das Verhältnis der beiden Phasen zueinander später nicht mehr wesentlich. Ein Sol, welches zum weiteren Altern aufbewahrt und nach einigen Wochen erneut geprüft wurde, zeigte keine Veränderung des Gleichgewichtes. Lediglich eine Änderung der Konzentration verändert das Verhältnis der beiden Phasen.

In einer Versuchsreihe wurde nun das Volumen V_2 der unteren zweiten Phase mit den größeren Mizellen zum Gesamtvolumen V_0 in Abhängigkeit von der Solkonzentration gemessen. Graphisch dargestellt, ergibt sich ein Kurvenverlauf wie in Abb. 1.

Nach dem Verlauf dieser Kurve bildet sich bei einer Konzentration von mehr als 0,3% V_2O_5 durch Aggregation der Teilchen eine neue Art von größeren Mizellen aus,

[1]) Thiele, H. und H. Micke, Kolloid-Z. **116**, 1, 1 (1950).

[2]) Die Laboratoriumsdämpfe beeinflussen die Ausrichtung der Mizellen. Man erhält nur in reiner Luft mit sauberen Gefäßen reproduzierbare Ergebnisse. Selbst kleine Stäubchen bewirken ionotrope Ausrichtung.

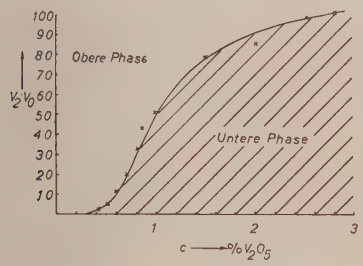


Abb. 1 Abhängigkeit der Phase mit großen Mizellen von der Solkonzentration beim V_2O_5-Sol

die Taktoide. Die Konzentration von 0,3% ist die gleiche Konzentration, oberhalb welcher auch eine Umkehr des Vorzeichens der Doppelbrechung ionotroper Gele gefunden wird.

Zur genaueren Untersuchung wurde ein Sol mit 0,87% V_2O_5 dargestellt. Nach einigen Tagen hatte sich dieses Sol in die beiden Phasen getrennt. Das Volumen der oberen Phase betrug 66% des Gesamtvolumens des Sols und enthielt 0,71% V_2O_5. Die untere Phase mit 34% des Gesamtvolumens enthielt ein Sol von 1,2% V_2O_5. Die untere konzentriertere Phase ist durch eine scharfe Grenzfläche von der oberen Phase getrennt und entsteht nicht durch eine Teilchenvergröberung oder Sedimentation, denn in der Zentrifuge bei 4500 U/m lassen sich die beiden Phasen nicht voneinander trennen. Nach Zocher sind in einem gealterten Vanadinpentoxydsol — Taktosol — zwei Arten von Kolloidteilchen vorhanden, nämlich einzelne kleinere nadelförmige Kristallite und vermutlich bündelförmige Aggregate dieser Vanadinpentoxydkristallite.

Es war zu erwarten, daß die verschiedenartigen Teilchen bei der Ausrichtung durch Ionen sich verschieden verhalten werden. Mit dem gealterten Sol von 0,87% V_2O_5 im Gesamtvolumen wurden wieder Richtversuche mit LiCl angestellt, sowie mit jeder einzelnen der angereicherten Phasen. Die Ergebnisse sind in der Abb. 2 wiedergegeben.

Aus den Kurven der Abb. 2 geht folgendes hervor. Mit den kleinen Mizellen in dem Sol von der oberen Phase entstehen in allen Konzentrationen ionotrope Gele mit positiver Doppelbrechung (Punktierte Kurve). Mit den großen Mizellen aus dem Sol von der unteren Phase bilden sich mit ansteigender Solkonzentration zuerst negativ und dann positiv doppelbrechende Gele (strichpunktierte Kurve). Damit ist bewiesen, daß die verschiedenartigen Mizellen im Vanadinpentoxydsol ionotrope Gele mit verschiedenem Vorzeichen der Doppelbrechung ergeben. Beide Mizellarten im Gemisch der oberen und unteren Phase ergeben einen ähnlichen Verlauf wie mit großen Mizellen, nur ist die negative Doppelbrechung etwas schwächer und die positive Doppelbrechung stärker als in der Kurve der unteren Phase. Daß überhaupt mit dem Sol der unteren Phase (große Mizellen) positiv doppelbrechende Gele entstehen, kommt dadurch zustande, daß diese Phase als nur angereicherte Phase noch kleine Mizellen enthält. Die beiden Kurven kommen durch eine Übereinanderlagerung von zwei Kurven, der ausgezogenen und der strichpunktierten Kurve, zustande.

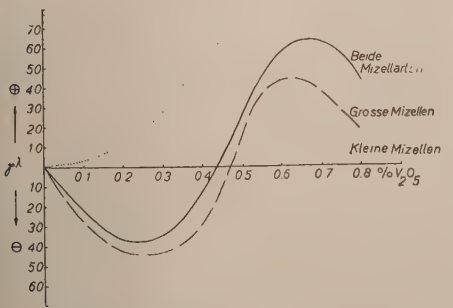


Abb. 2. Ionotrope Doppelbrechung und Solkonzentration von den verschiedenartigen Mizellen im Vanadinpentoxyd

Bei niederen Konzentrationen der unteren Phase mit vorwiegend großen Mizellen beeinflussen sich die Kolloidteilchen nur wenig. Die elektrostatischen Kräfte der Ionen reichen aus, um sehr viele große Mizellen auszurichten. Die kleinen Mizellen werden ohnehin ausgerichtet, wie die polarisationsoptische Beobachtung ergibt. Bei der makroskopischen Untersuchung im Polariskop überwiegt die Doppelbrechung der großen Mizellen. Die Stärke der Ausrichtung nimmt bis zu einer Konzentration von 0,25% V_2O_5 zu, geht durch die Nullinie und steigt dann mit positivem Vorzeichen wieder an. Daß die Doppelbrechung beim Zunehmen der Solkonzentration positiv wird, ist darauf zurückzuführen, daß sich, wie die Zunahme der Viskosität zeigt, die großen Mizellen gegenseitig mehr behindern als die kleinen. Die kleinen Mizellen werden noch bis in höhere Konzentrationen ausgerichtet, wie aus der Kurve für die kleinen Mizellen zu ersehen ist. Deshalb wird mit steigender Konzentration die Doppelbrechung positiv.

Wählt man für die Ausrichtung des Sols mit beiden Mizellarten statt des einwertigen Li-Ions zweiwertige Ionen, so erhält man ähnliche Kurven.

Dreiwertige und vierwertige Gegenionen bilden nur negativ doppelbrechende Gele.

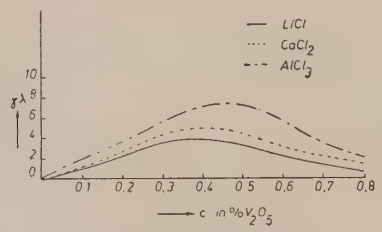


Abb. 3 Ionotrope Doppelbrechung und Solkonzentration im frischen V_2O_5-Sol mit einer Mizellart

Hier zeigt sich, daß nicht nur der Ionenradius, sondern auch die Ionenladung einen Einfluß hat. Die elektrischen Kräfte der höherwertigen Ionen sind größer. Mehrwertige Ionen richten daher eine größere Anzahl der großen Mizellen trotz zunehmender gegenseitiger Beeinflussung aus.

Um diese Auffassung zu sichern, wurden folgende Versuche angestellt. Ein frisch dargestelltes Sol mit kleinen Mizellen wurde in Konzentrationsreihen durch Gegenionen verschiedener Wertigkeit ausgerichtet. Die in den so gebildeten ionotropen Gelen gemessenen Werte der Doppelbrechung waren nicht groß, aber alle besaßen wie erwartet ein positives Vorzeichen (Abb. 3). Diese Tatsache wurde auch an Elektrolyten wie KJO_3 festgestellt, bei denen die Beweglichkeit des Anions kleiner ist als die des Kations.

Die 2,7 m μ dicken und 20—100 m μ langen einzelnen kleinen Mizellen[3]) sind Multipole mit positiver Eigendoppelbrechung. Sie stellen sich bei der Ausrichtung durch Elektrolyte senkrecht zum Diffusionsstrom der Ionen ein.

Schwieriger ist es, die Struktur der großen Mizellen aufzuklären. Nach unseren Messungen müssen sie ein entgegengesetztes Vorzeichen, also negative Doppelbrechung besitzen. Dies hätte durch Ausrichtung mittels mechanischer, elektrischer und magnetischer Kräfte bewiesen werden müssen. Mittels eines angelegten elektrischen Feldes ließen sich die Teilchen aber nicht ausrichten. Im elektrischen Feld wurde das Sol geflockt, ehe die Mizellen ausgerichtet wurden. Bei allen Richtversuchen im elektrischen Feld, die in der Literatur beschrieben sind, legt man einen besonderen Wert auf Elektrolytfreiheit, da sonst die Ausrichtung an der durch die Ionen vorhandenen Leitfähigkeit scheitert. Beim Vanadinpentoxydsol läßt sich keine vollständige Elektrolytfreiheit erreichen, weil das Sol ohne Elektrolyt nicht beständig ist.

Die Strömungsdoppelbrechung der Sole ist positiv, obwohl sie mit einer Reihe von Elektrolyten negativ doppelbrechende Gele liefern. Die negative Doppelbrechung der ionotropen Gele könnte auf Formdoppelbrechung beruhen. Durch mechanische Einwirkung beim Strömen würde sich die Struktur der großen Mizellen nicht erkennen lassen. Deshalb wird positive Strömungsdoppelbrechung beobachtet. Untersuchungen im polarisierten Licht mit dem Phasenkontrastmikroskop deuten an, daß die großen Mizellen mit negativer Doppelbrechung ebenfalls tangential angeordnet sein können. Wir haben versucht, die negative Doppelbrechung als Formdoppelbrechung auf die Wienersche Formel des Stäbchenmischkörpers zurückzuführen

$$n_a^2 - n_o^2 = \frac{\delta_1 \cdot \delta_2 (n_1^2 - n_2^2)^2}{(\delta_1 + 1)\, n_2^2 + \delta_2 n_1^2}$$

worin n_1 und n_2 die Brechungsexponenten der beiden Bestandteile; δ_1 und δ_2 die zugehörigen Volumina sind.

Die Theorie des Wienerschen Mischkörpers[4]) besagt bekanntlich:

Besteht der eine Bestandteil des Mischkörpers aus isotropen oder anisotropen Kreiszylindern mit einem Brechungsexponenten n_1, deren Durchmesser und Abstände klein sind im Verhältnis zu der Wellenlänge des Lichts, und füllt der andere Bestandteil vom Brechungsexponenten n_2 die Räume zwischen den Zylindern aus, so wird dieser Mischkörper anisotrop und verhält sich wie ein optisch einachsiger Körper.

Die Größe $(n_1^2 - n_2^2)^2$ kann bei absorbierenden Körpern wie Vanadinpentoxyd, dessen Brechungsexponent komplex $(\alpha - \beta i)$ dargestellt wird, negativ werden. α bedeutet den Brechungsexponenten (reziproke Wellengeschwindigkeit) und β den Absorptionskoeffizienten. Wenn ein Mischbestandteil farbig ist, wird

$$(n_1^2 - n_2^2)^2 = [n_1^2 - (\alpha - \beta i)^2]^2$$

Der Ausdruck wird bei Erfüllung der Bedingungsgleichung

$$n_1^2 = \alpha^2 - \beta^2$$

negativ.

Dasselbe tritt ein, wenn beide Mischbestandteile farbig sind und sowohl n_1 und n_2 komplex werden unter Erfüllung der Bedingungsgleichung

$$\alpha_1^2 + \beta_1^2 = \alpha_2^2 + \beta_2^2$$

Es besteht demnach die Möglichkeit, daß durch abrobierende Mischbestandteile die sonst positive Stäbchendoppelbrechung in eine negative umgewandelt wird. Dies ist

[3]) K. Huber u. Zbinden, Z. anorgan. Ch. 258, 188 (1949).

[4]) O. Wiener, Abhandlg. d. Sächs. Ges. d. Wiss., math.-phys. Kl. 32 (1912).

an einer Reihe von Beispielen bewiesen, wie an silbergefärbten oder imbibierten Tonerdefasern[5]). Auch die Inversion der Doppelbrechung der Seifensole[6]) deutet in diese Richtung.

Zusammenfassend können wir aus den Versuchen zur Deutung des Vorzeichenwechsels der Doppelbrechung bei ionotropen Vanadinpentoxydgelen feststellen, daß im Vanadinpentoxydsol zumindest zwei Arten von Mizellen vorhanden sind.

Insgesamt haben wir folgende Arten von Teilchen im Sol des V_2O_5 feststellen können: 1. echt oder molekular gelöste Vanadinsäure, 2. kolloidgelöstes Vanadinpentoxyd oder kleine Mizellen, 3. Aggregate oder Bündel oder große Mizellen, vermutlich mit negativer Formdoppelbrechung, 4. Lamellen. Für die beobachtete Umkehr der Doppelbrechung ionotroper Gele kann zur Erklärung dienen, daß im Vanadinpentoxydsol zwei verschiedene Mizellarten vorkommen: kleine Mizellen mit positiver Eigendoppelbrechung und große Mizellen mit negativer Formdoppelbrechung. Diese Annahme wird durch weitere Versuche bestätigt. Die großen Mizellen oder Taktoide[7]) finden sich nicht in frisch dargestellten Solen und werden durch Elektrolyte gelöst (vgl. unter Taktosol).

Diffusionspotential

Thiele und Lück haben versucht, durch Messungen des Diffusionspotentials von Ionenpaaren im Sol die Beeinflussung der Kolloidteilchen durch Ionen quantitativ zu erfassen. Wir haben diese Methode verbessert und eine Reihe von Messungen der Diffusionspotentiale für verschiedene Elektrolyte in einigen Solen ausgeführt.

Eine verwendete Anordnung zur Messung der Ionendiffusion in Solen ist in Abb. 4 schematisch wiedergegeben.

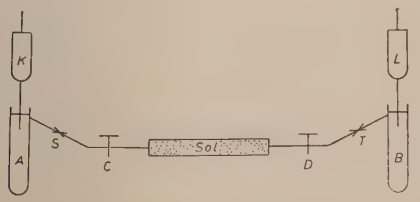


Abb. 4 Messung der Ionendiffusion in Solen

Das Gefäß A wird mit 25 cm³ des diffundierenden Elektrolyten in 1 n Lösung gefüllt. Das Sol, etwa 4 cm³, befindet sich in dem horizontalen, mittleren Rohr von 6 mm Innendurchmesser und 70 mm Länge. Nach dem Öffnen der Hähne C und D diffundiert der Elektrolyt von A her in das Sol. Gefäß B enthält das Ultrafiltrat des Soles oder eine dem Ultrafiltrat[8]) entsprechende Elektrolytlösung. Auf Grund einer Analyse des Ultrafiltrats vom Vanadinpentoxydsol konnte bei den meisten Versuchen eine 0,001 n Kaliumchloridlösung als Elektrolytlösung anstelle des Ultrafiltrats gebraucht werden. Die 0,001 n KCl-Lösung ergab keinen Unterschied der Meßwerte gegenüber dem Ultrafiltrat. In die Gefäße A und B tauchen die gesättigten Kalomelelektroden K und L ein. Bei S und T sind Glasschliffe angebracht, um das Diffusionsrohr beim Reinigen und Füllen leichter handhaben zu können. Die auftretenden Potentialdifferenzen werden mit einem Ionometer gemessen. Die Genauigkeit der Messungen lag bei konzentrierten Solen um ± 2 mV und nahm bei verdünnten Solen auf ± 5 mV und später auf ± 15 mV ab.

Für die theoretische Berechnung des Potentials gilt für ein Ionenpaar die Näherungsformel von Nernst:

$$\psi = \frac{u - v}{u + v} \cdot \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln \frac{c_1}{c_2}$$

oder für zwei Ionenpaare nach Planck:

$$\psi = \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln \frac{u_1 + v_2}{u_2 + v_1}$$

worin u und v die Ionenbeweglichkeiten sind. Die Formel nach Planck gilt nur bei Lösungen gleicher Konzentration. Außerdem muß ein Ion beiden Elektrolyten gemeinsam sein. Bei unseren Versuchen liegen aber Lösungen verschiedener Konzentration vor. Verschiedene Konzentrationen und verschiedene Ionenpaare vereinigt die von Henderson aufgestellte Formulierung. Wir haben die nach Planck errechneten Werte mit unseren empirisch gefundenen Werten verglichen. Die gemessenen Werte kommen den theoretischen nahe, wenn das zur Diffusion verwendete Sol verdünnt ist. Bei Erhöhung der Solkonzentration nimmt das Diffusionspotential ab.

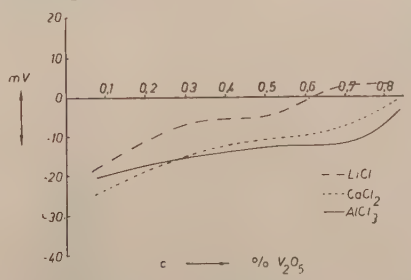


Abb. 5 Diffussionspotential in Abhängigkeit von der Solkonzentration beim V_2O_5-Sol

[5]) H. Ambronn u. A. Frey, Das Polarisationsmikroskop (Leipzig 1926), S. 147 ff.
[6]) H. Thiele, Kolloid-Z. **112**, 73 (1949).
[7]) Reinders, Kolloid-Z. **21**, 161 (1917).
[8]) Über das Ultrafiltrat als Zwischenflüssigkeit und die Alterung des V_2O_5 vgl. H. Gessner, Kolloid-Beih. **29**, 1 (1924).

Tabelle 1
Diffusionspotential in mV

Elektrolyt (1n)	Solkonzentration in % V_2O_5 0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8
LiCl	−32	−22	−10	−10	−9	0	3	6
NaCl	−30	−10	−5	2	8	14	14	16
KCl	5	18	25	30	31	31	32	32
$CaCl_2$	−45	−38	−30	−25	−22	−20	−16	−15
$SrCl_2$	−37	−29	−17	−9	0	0	4	9
$BaCl_2$	−40	−25	−22	−16	−10	−8	−3	−3
$CuCl_2$	−35	−20	−16	−12	−7	−6	3	3
$MgCl_2$	−40	−28	−24	−20	−18	−6	−6	−2
$ZnCl_2$	0	0	4	5	7	8	10	12
$MnCl_2$	−45	−35	−25	−21	−16	−10	−8	−4
$AlCl_3$	−40	−35	−33	−30	−25	−26	−23	−18

Abb. 5 und Tabelle 1 geben Meßreihen der Diffusionspotentiale von ein-, zwei- und dreiwertigen Gegenionen im Vanadinpentoxydsol wieder. Es ist zu ersehen, daß mit zunehmender Konzentration des Sols der Absolutwert des Potentials geringer wird. Auch bei anderen Solen mit anisotropen Teilchen wie Graphitsäure, Benzopurpurin und Eisenoxydsol wurde eine Beeinflussung des Potentials mit Zunahme der Konzentration gefunden (Abb. 6).

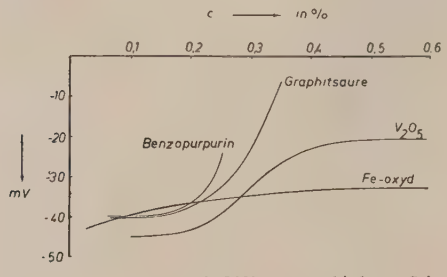


Abb. 6 Diffusionspotential mit LiCl an verschiedenen Solen mit anisotropen Teilchen

Man könnte annehmen, daß durch Erhöhung der Solkonzentration eine einfache mechanische Behinderung der diffundierenden Ionen durch die Kolloid-Teilchen erfolgt. Die Ionen mit größerem Radius würden demnach stärker behindert werden und langsamer diffundieren als die mit kleinerem Radius. Oder die Potentialabnahme könnte auf eine ungleichmäßige Anlagerung von Kation und Anion — eine selektive Adsorption — zurückzuführen sein. Dann besteht noch die weitere Möglichkeit, daß das elektrische Feld durch die zur Ausrichtung der Mizellen nötige Kraft geschwächt wird.

Bei Diffusionsversuchen an Solen mit kugeligen Teilchen, wie Mastixsol oder einem sehr feinteiligen Aluminiumoxydsol, erkennt man, daß eine Erhöhung der Solkonzentration bei diesen Solen ohne Einfluß auf das Potential bleibt (Abb. 7). Demnach könnte das Diffusionspotential dadurch abnehmen, daß vermutlich ein Teil der elektrischen Kraft zum Ausrichten der anisotropen Teilchen gebraucht wird. Außerdem tritt ein Membranpotential auf.

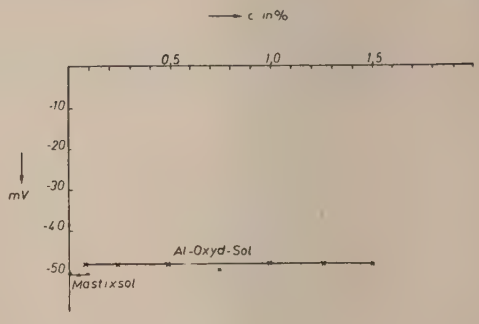


Abb. 7 Diffusionspotential von LiCl in Solen mit isotropen Teilchen

Die Messungen des Diffusionspotentials am Mastixsol als Kolloidanion oder Aluminiumoxyd als Kolloidkation zeigen außerdem, daß durch die diffundierenden Ionen erstens keine Bildung induzierter Dipole und zweitens keine Bildung eines Dipols durch Anlagerung eines Ions, durch eine Ionenadsorption, erfolgt, denn hierbei müßte sich das Diffusionspotential ändern. Es bleibt aber bei Solen mit isotropen, also etwa kugeligen Mizellen, konstant. Die Mizellen können also nur spontane Dipole oder Multipole sein. Dipole scheiden aus, weil sie sich stets in Richtung des Ionenstroms einstellen würden. Da bei den meisten Mizellen die Indikatrix mit der Längsachse der Kolloidteilchen zusammenfällt, läßt sich dieses Verhalten polarisationsoptisch nachprüfen. Die optischen Untersuchungen zeigen, daß die Mizellen nicht parallel wie für Dipole gefordert, sondern senkrecht zum Ionenstrom ausgerichtet werden, denn die Indikatrix liegt senkrecht zur Diffusionsrichtung der Ionen. Dieses gilt für alle untersuchten Sole, auch für die Sole der Hg-Sulfosalizylsäure, bei welcher die Indikatrix in der kürzeren Achse der Teilchen liegt. Deshalb findet man hier ein umgekehrtes Vorzeichen in der Doppelbrechung.

Zusammenfassend ergibt sich, daß die fibrillaren und laminaren Mizellen keine induzierten Dipole und keine Dipole durch Anlagerung von Ionen sein können, sondern sie verhalten sich wie permanente Multipole[9]).

Weiter zeigt sich: Messungen des Diffusionspotentials von Ionenpaaren in Solen lassen erkennen, ob die Teilchen dieses Sols anisotrop oder isotrop sind. Nimmt das Diffusionspotential mit steigender Solkonzentration ab, so sind die Mizellen anisotrop; bleibt es konstant, so sind sie isotrop. Dies wird noch an einem größeren Versuchsmaterial nachgeprüft.

Viskosität

Die Viskosität geht als Faktor in die Formel des elektrokinetischen Potentials und in

[9]) Schon Szegvari und Wigner sind zu dem Ergebnis gekommen, daß Dipole nicht vorliegen können. Kolloid-Z. **33**, 218 (1923).

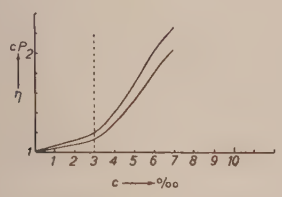


Abb. 8 Normale Viskosität und Strukturviskosität bei Seifensolen

die Formel der Koagulation ein. Für die Bildung ionotroper Gele wurde die Viskosität als wichtige Größe festgestellt. Wo. Ostwald[10]) unterscheidet die normale Viskosität von der Strukturviskosität. Diesen Unterschied beobachtet man am Seifensol, welches bis 0,3% normalviskos und oberhalb 0,3% strukturviskos ist, wie der steile nichtlineare Anstieg des rechten Teils der beiden Kurven in Abb. 8 zeigt.

Bei Solen mit anisotropen Teilchen liegt Strukturviskosität vor. Die Strukturviskosität wird von Philippoff[11]) in vier Unterabteilungen gegliedert: 1. Nicht-Newtonsche Flüssigkeiten, 2. Sole mit Aggregatbildung, 3. Zerstörte Gallerten, 4. Plastische Körper. Die von uns untersuchten Sole sind in der Hauptsache Nicht-Newtonsche Flüssigkeiten oder Sole mit Aggregatbildung und auch zerstörte Gallerten.

In Abb. 9 ist die Viskosität des Graphitsäuresols, des Vanadinpentoxydsols und die der Hg-Sulfosalizylsäure in Abhängigkeit von der Konzentration aufgetragen.

Die Viskosität der Graphitsäure ist am größten, darauf folgt das Vanadinpentoxydsol und dann die Hg-Sulfosalizylsäure. Graphitsäure als rein kolloider Stoff von laminarer Struktur gehört wie die Hg-Sulfosalizylsäure nach der Einteilung von Philippoff zu den Nicht-Newtonschen Flüssigkeiten mit einer labilen Strukturviskosität.

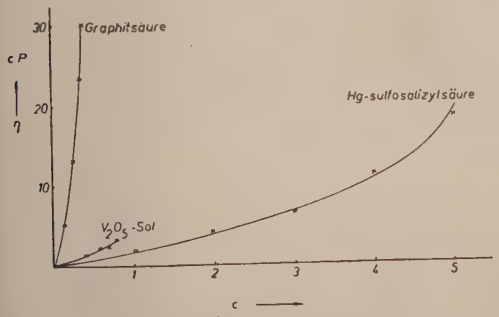


Abb. 9 Viskosität verschiedener Sole

[10]) Wo. Ostwald, Z. physik. Chem. **111**, 52 (1924).
[11]) W. Philippoff, Viskosität der Kolloide (Dresden und Leipzig 1942).

Mehrmals wiederholte Messungen liefern abfallende Viskositätswerte. Im Sol des Vanadinpentoxyds haben wir ein Sol mit Aggregatbildung vor uns, dessen Strukturviskosität durch Zerstören von Teilchenaggregaten beim Strömen bedingt wird[12]). Die thixotropen Sole der Hg-Sulfosalizylsäure und vom Vanadinpentoxyd sind zerstörte Gallerten.

Temperatur

Temperaturerhöhung erniedrigt die Viskosität (Abb. 10), aber die maximale ionotrope Doppelbrechung nimmt mit höherer Temperatur nicht zu, weil die Kolloidteilchen in der Wärme zum großen Teil desaggregiert werden. Wenn Moleküle ionotrop ausgerichtet würden, so wäre der polarisationsoptische Effekt gering, falls nicht in einer Zwischenphase doppelbrechende Kristallite oder Stäbchenmischkörper gebildet würden.

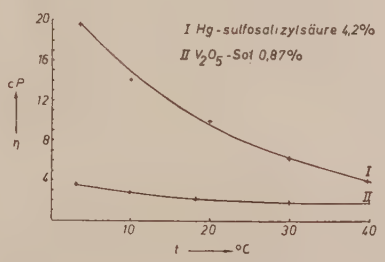


Abb. 10 Abhängigkeit der Viskosität von der Temperatur

Mit steigender Temperatur wird die Viskosität geringer, aber auch das Gleichgewicht vom molekular gelösten zum kolloiden Anteil verschiebt sich zuungunsten des Kolloids. Läßt man die Temperatur auf 0° C absinken, so wird zwar der kolloid gelöste Anteil größer, aber gleichzeitig die Viskosität erhöht. Wir haben den Einfluß der Temperatur auf die Ausrichtung am Vanadinpentoxydsol mit LiCl und $AlCl_3$ gemessen. Die graphische Darstellung der Abb. 11 und 12 zeigen die Meßergebnisse.

Beim Vanadinpentoxydsol sieht man deutlich, daß bei einer Temperatur von 0° C mehr Kolloidteilchen durch höherwertige Ionen ausgerichtet werden. Bei der Ausrichtung durch $AlCl_3$ nimmt die maximale Doppelbrechung in der Kälte zu, obwohl sich die Mizellen gegenseitig stärker beeinflussen. Die Herabsetzung der Koagulationsgeschwindigkeit ist anscheinend größer als

[12]) Wo. Ostwald u. W. W. Stuart, Kolloid-Z. **78**, 324 (1937).

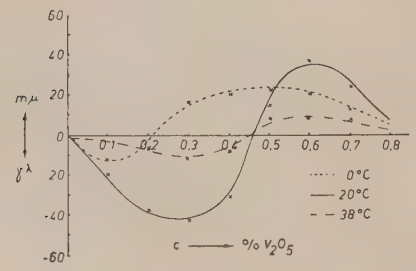


Abb. 11 Ionotrope Doppelbrechung und Solkonzentration beim V_2O_5 mit LiCl bei verschiedener Temperatur

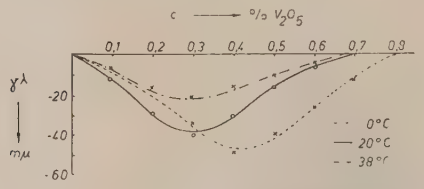


Abb. 12 Ionotrope Doppelbrechung und Solkonzentration beim V_2O_5 mit $AlCl_3$ bei verschiedener Temperatur

die Abnahme der freien Beweglichkeit der Mizellen, wie bei den Untersuchungen über den Einfluß der Wertigkeit gefunden wurde. Es reichen nur die elektrostatischen Kräfte mehrwertiger Ionen aus, um sehr viele Teilchen der zweiten Phase auszurichten. Bei einwertigen Ionen wie Li-Ion überwiegt die gegenseitige Beeinflussung der Teilchen gegenüber den Richtkräften der Ionen. Daher ist auch der Ausrichtungsgrad bei 0° C geringer als bei Zimmertemperatur. Bei einer Temperatur von 37° C ist bereits ein beträchtlicher Teil der Kolloidteilchen gelöst worden. Auch die Koagulationsgeschwindigkeit wird erhöht, so daß die Stärke der ionotropen Doppelbrechung geringer ist als bei 20° C. Das gilt auch für die Hg-Sulfosalizylsäure.

Die Mizellen der Hg-Sulfosalizylsäure werden von Erdalkali-Ionen bei tiefer Temperatur stärker ausgerichtet als bei Zimmertemperatur. In Abb. 13 ist dieser Temperatureinfluß graphisch dargestellt.

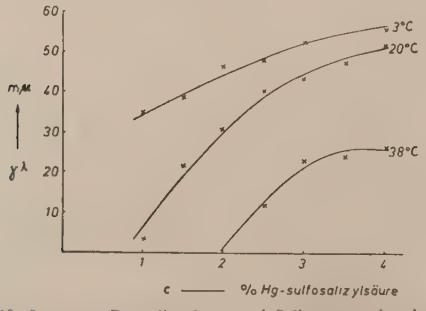


Abb. 13 Ionotrope Doppelbrechung und Solkonzentration bei der Hg-Sulfosalizylsäure mit Sr $(NO_3)_2$ bei verschiedener Temperatur

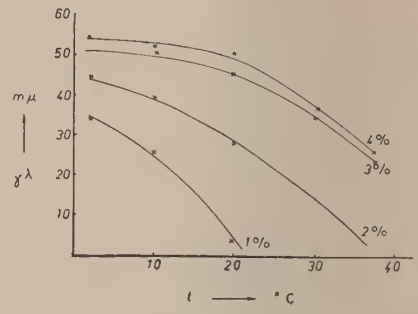


Abb. 14 Abhängigkeit der ionotropen Doppelbrechung von der Temperatur bei der Hg-Sulfosalizylsäure

Trägt man nicht die Konzentration gegen die maximale Doppelbrechung auf wie in Abb. 13, sondern die Temperatur gegen die Doppelbrechung, so zeigt sich das Abnehmen der Doppelbrechung mit steigender Temperatur deutlicher (Abb. 14).

Taktosol und Thixotropie

Die Viskosität eines Taktosols von Vanadinpentoxyd kann man durch Elektrolytzusatz verringern. Von einer bestimmten Elektrolytkonzentration an wird das Taktosol in ein thixotropes Sol verwandelt. Hierbei steigt die Viskosität wieder an. Durch Hinzufügen von Elektrolyt nimmt zunächst die zweite Phase des Taktosols an Menge ab und verschwindet schließlich ganz. Die großen Teilchen dissoziieren in kleine Einzelteilchen, folglich muß auch die Strukturviskosität geringer werden. Sobald ein Minimum in der Viskosität durchschritten worden ist, bildet sich bei weiterem Elektrolytzusatz das thixotrope Sol, was sich sofort in einer Erhöhung der Viskosität bemerkbar macht. Der Elektrolyt erniedrigt im ersten Teil der Kurve die Viskosität durch Dissoziation der Stäbchenbündel des Taktosols, während der starke Anstieg im zweiten Teil durch die Strukturviskosität von mechanisch zerstörten Gallerten eines thixotropen Geles bewirkt wird (Abb. 15).

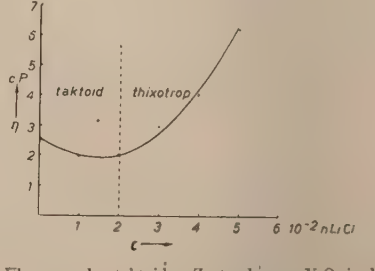


Abb. 15 Übergang des taktoiden Zustandes von V_2O_5 in den thixotropen Zustand durch Elektrolyt

Daß durch Elektrolytzusatz und Entladung der Mizellen die Assoziation der Einzelteilchen des Vanadinpentoxydsols zu Bündeln, wie sie im vorangehenden beschrieben worden ist, aufgehoben wird, war unerwartet. Durch Elektrolyt sollten die Einzelteilchen entladen und zum Aneinanderlagern gebracht werden. Aber das Umgekehrte ist der Fall. Die Stäbchenbündel des Taktosols verringern ihre Ladung und dissoziieren beim Hinzufügen von Elektrolyt in Einzelteilchen. Dies läßt sich durch optische Untersuchungen der ionotropen Gele bestätigen. Dabei nimmt die Ladung der Mizellen ab, wie Messungen des ζ-Potentials solcher Sole ergeben.

Zu einem Taktosol von Vanadinpentoxyd wurden allmählich ansteigende Mengen an Lithiumchlorid hinzugefügt. Aus diesem elektrolythaltigen Sol wurden dann mit LiCl und $AlCl_3$ ionotrope Gele dargestellt. Bei Taktosolen des V_2O_5, dessen aggregierte Teilchen durch Elektrolytzusatz völlig in Einzelstäbchen dissoziiert sind, und den thixotropen Solen wurden stets positive doppelbrechende ionotrope Gele gefunden. Man erhält ionotrope Gele mit dem gleichen Vorzeichen der Doppelbrechung wie bei einem frisch dargestellten Vanadinpentoxydsol. Damit bestätigen sich nochmals die vorher dargelegten Anschauungen, daß die Vorzeichenumkehr der Doppelbrechung ionotroper Gele von V_2O_5 auf einer polarisationsoptischen Verschiedenheit der Solteilchen beruht. Bei den thixotropen Solen nimmt die maximale Ausrichtung bei weiterem Elektrolytzusatz in eben demselben Maße ab, wie der Elektrolytgehalt des Sols zunimmt (Tab. 2).

Tabelle 2
Einfluß von Elektrolyt im V_2O_5-Sol

Elektrolyt in n LiCl	Maximale Doppelbrechung in mμ
0,001	48
0,05	26
0,1	8

Was früher als qualitativer Beweis dafür diente, daß Ionen die richtende Wirkung haben, bestätigt sich nun quantitativ.

Es ist zu unterscheiden zwischen dem Vanadinpentoxydsol, welches erst bei Elektrolytzusatz thixotrop wird, und einer konzentrierten Hg-Sulfosalizylsäure, welche auch ohne Elektrolyt spontan zu einem thixotropen Gel erstarrt. Beim Vanadinpentoxyd nimmt die ionotrope Ausrichtung durch den zur Herstellung des thixotropen Zustandes hinzugefügten Elektrolyten ab. Dagegen wird bei einem Sol und bei einem spontan thixotropen Gel der Hg-Sulfosalizylsäure kein Unterschied der maximalen ionotropen Doppelbrechung in der Ausrichtung durch Ionen gefunden. Läßt man ein 3proz. Sol der Hg-Sulfosalizylsäure in flacher Schicht in Glasschalen spontan thixotrop erstarren, so kann man die Schale um 180° drehen, ohne das Gel ausfließen zu sehen. In dieses Gel später hineingebrachte Elektrolyte können die Teilchen aus dem Verband der thixotropen Erstarrung herauslösen, ausrichten und zu einem ionotropen Gel umlagern. Die ausrichtende Kraft der Ionen ist so erheblich, daß die Mizellen aus ihrer partiellen Fixierung im thixotropen Gel gelöst, ionotrop ausgerichtet und zu einer chemogenen Gallerte koaguliert werden. Eine normale thermische Bewegung der Mizellen im Sol ist danach als nicht notwendig anzusehen. Die elektrische Ladung der Ionen bewegt die Mizellen aus der thixotropen Lage etwa so, wie es auch mechanische Einwirkung vermag.

Die Werte ionotroper Doppelbrechung vom Sol und thixotrop erstarrtem Gel der Hg-Sulfosalizylsäure unterscheiden sich nicht, wobei zu bemerken ist, daß beim Vorgang der Ausrichtung das Sol schon thixotrop zu erstarren beginnt.

Ladung der Mizellen

Eine wichtige Charakteristik ist die Größe der Teilchenladung, deren Einfluß auf ionotrope Vorgänge zu prüfen war. Die Teilchenladung, gemessen am elektrokinetischen Potential ζ, kann man aus der Wanderungsgeschwindigkeit der Kolloidteilchen im elektrischen Feld errechnen nach der Formel:

$$\zeta = \frac{4 \cdot \pi \cdot \eta \cdot w}{\varepsilon \cdot \mathfrak{E}}$$

worin η = Viskosität
w = Wanderungsgeschwindigkeit
ε = Dielektrizitätskonstante
$\mathfrak{E}$ = elektrisches Feld
bedeuten.

Aus den Messungen der Wanderungsgeschwindigkeit und der Viskosität eines frischen, zwei Tage alten, und eines gealterten, sieben Monate alten Sols wurde das ζ-Potential errechnet und in Beziehung zur Solkonzentration graphisch in Abb. 16 dargestellt. Die Werte für die Dielektrizitätskonstante ε entstammen den Messungen von Errera[13]).

Wie zu erwarten, war das ζ-Potential eines frischen Soles größer als das eines gealterten Soles.

[13]) Errera, Kolloid-Z. **32**, 373 (1923).

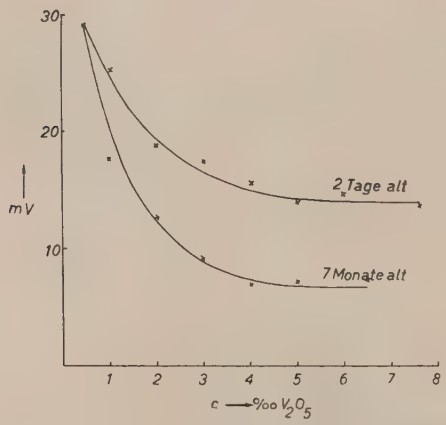


Abb. 16 Elektrokinetisches Potential von V_2O_5 in Abhängigkeit von der Solkonzentration

Gibt man zu dem gealterten Sol 50 Millimol LiCl, so nimmt die Ladung der Mizellen ab und die Wanderungsgeschwindigkeit sinkt weiter. Eine Umrechnung in das ζ-Potential bei Gegenwart von Elektrolyt bietet Schwierigkeiten, da die Dielektrizitätskonstante thixotroper Sole nicht bekannt ist. Da aber das ζ-Potential der Wanderungsgeschwindigkeit proportional ist, haben wir zum Vergleich die Wanderungsgeschwindigkeit der verschiedenen Sole gegen die Konzentration graphisch aufgetragen (Abb. 17).

Das elektrokinetische Potential oder die Wanderungsgeschwindigkeit der Teilchen nimmt demnach wie üblich mit steigender Konzentration des Sols durch gegenseitige Beeinflussung der Teilchen ab. Die Doppelbrechung der ionotropen Gele dagegen zeigt durchaus nicht diese Abhängigkeit von der Konzentration, wie aus der Abb. 2 und der Abb. 17 zu ersehen ist. Beide Kurven haben einen voneinander verschiedenen Verlauf Demnach hängt die Ausrichtung der Mizellen durch die Ionen nicht von dem elektrokinetischen Potential ab. Dieser auffallende Befund wird bedeuten, daß die Mizellen als

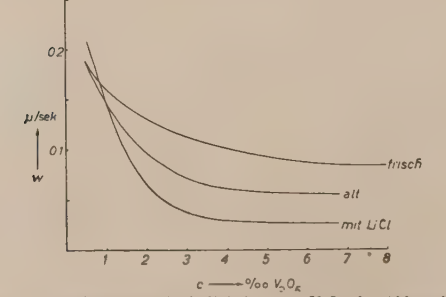


Abb. 17 Wanderungsgeschwindigkeit von V_2O_5 in Abhängigkeit von der Solkonzentration

permanente Multipole wenig beeinflußt werden durch die anhaftende und diffuse Doppelschicht bei der Ausrichtung durch Ionen. Vermutlich sind die Gitterkräfte an der Oberfläche der Mizellen bestrebt, diesen eine Ordnung in kristallähnlicher, raumgitteranaloger Lage zu geben.

Asteride · Heterogene Synaerese

Bei gealterten Solen von V_2O_5 wurde eine bisher nicht bekannte Erscheinung beobachtet, welche wir als Asterie bezeichnen nach aster = Stern. Unter asteriden Formen verstehen wir sternförmige Bildungen bei ionotropen Gelen. Abb. 18 gibt ein asterides ionotropes Gel von V_2O_5 im durchfallenden Licht in natürlicher Größe wieder.

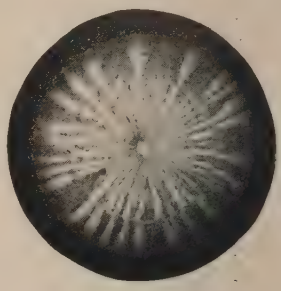


Abb. 18 Asterides ionotropes Gel von V_2O_5 mit KJO_3

In diesem Gel wechseln helle radiale Streifen mit dunkleren ab. Im Polarisationsmikroskop zeigen die helleren Strahlen eine positive Doppelbrechung, während die dunkleren Strahlen eine negative Doppelbrechung aufweisen. Die Ausbildung dieser Formen hängt von der Art des ausrichtenden Gegenions ab. Folgende Ionen bilden asteride Gele: $Li^{\cdot}$, $K^{\cdot}$, $Rb^{\cdot}$, $Cs^{\cdot}$, $NH_4^{\cdot}$, $Tl^{\cdot}$ und $Be^{\cdot\cdot}$, $Mg^{\cdot\cdot}$, $Ca^{\cdot\cdot}$, $Sr^{\cdot\cdot}$, $Ba^{\cdot\cdot}$, $Cu^{\cdot\cdot}$, $Zn^{\cdot\cdot}$, $Cd^{\cdot\cdot}$, $Pb^{\cdot\cdot}$, $Ni^{\cdot\cdot}$ und $La^{\cdot\cdot\cdot}$, $Ce^{\cdot\cdot\cdot}$, $Y^{\cdot\cdot\cdot}$, $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ sowie $Ce^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$. Alle Alkaliionen bilden demnach Asteride mit Ausnahme des Natrium-Ions. Von den höherwertigen Ionen bilden $Al^{\cdot\cdot\cdot}$ und $Th^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ gleichfalls keine asteriden Gele. $Na^{\cdot}$, $Al^{\cdot\cdot\cdot}$ und $Th^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ lassen homogene ionotrope Gele entstehen.

Die asteriden Formen sind für jedes Gegenion spezifisch. So bildet Ca-Ion gröbere Formen als Sr und dieses wieder gröbere Formen als Ba. Auch das Nebenion beeinflußt diese Formen, aber wesentlich schwächer. Um zu beweisen, daß die asteriden Formen nicht durch die Kristallstruktur des Elektrolyten hervorgerufen werden, wurden statt der Kristalle gesättigte Lösungen der Elektrolyte verwendet. Die gesättigte Lösung der Elektrolyten

ergeben die gleichen asteriden Formen wie die festen Kristalle.

Die verschiedenartigen Mizellen im V_2O_5-Sol beeinflussen die asteriden Formen auf folgende Weise. Beim Verdünnen des Sols nimmt die Stärke der Erscheinung ab. Frische Sole und thixotrope Sole von Vanadinpentoxyd bilden keine asteriden Gele. Im Polarisationsmikroskop findet man die helleren Strahlen positiv doppelbrechend. Die Mizellen sind hier senkrecht zur Richtung des Ionenstroms oder tangential ausgerichtet. Die dunkleren Strahlen sind negativ doppelbrechend. Bei starker Vergrößerung sieht man Andeutungen dafür, daß die Mizellen in den dunkleren Strahlen ebenfalls tangential angeordnet sein können. Dies würde die angegebene Auffassung von den großen Mizellen als Stäbchenmischkörper mit negativer Doppelbrechung bestätigen. Eine weitere Bestätigung hierfür ergeben folgende Versuche. Löst man durch wenig Elektrolyt (vgl. Abb. 15) die großen Mizellen der unteren Phase, die Taktoide, auf, so bilden diese Sole keine asteriden Gele mehr.

Läßt man asteride ionotrope Gele einige Tage altern, so tritt spontan in den hellen Strahlen unter Synaerese mehr synaeretische Flüssigkeit aus als in den dunkleren Strahlen. Diese bislang nicht beobachtete, ungleichmäßige Entquellung bei der Alterung ionotroper Gele kann man als heterogene Synaerese bezeichnen, denn normale Gele schrumpfen bei der Alterung homogen.

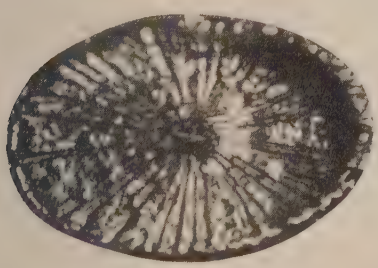


Abb. 19 Heterogene Synaerese eines asteriden ionotropen Gels von V_2O_5

In der Abb. 19 ist ein asterides Gel von Vanadinpentoxyd mit heterogener Synaerese im auffallenden Licht dargestellt.

Zusammenfassung

1. Anisotrope Mizellen — Fibrillen und Lamellen — verhalten sich bei der Ausrichtung durch Ionen wie spontane permanente Multipole. Spontane Dipole, induzierte Dipole oder Dipole durch Ionenadsorption können nach elektrischen und optischen Messungen nicht vorliegen.

2. Durch Diffusion von Elektrolyten in Solen kann man Aufschlüsse über die Kolloidteilchen erhalten.

3. Die Stärke der ionotropen Ausrichtung hängt von der Temperatur ab. Sie nimmt zu, wenn die Temperatur sinkt.

4. Gealterte Sole von Vanadinpentoxyd, Taktosole, enthalten zwei Arten von Mizellen: Kleine, einzelne, positiv doppelbrechende Kristallnadeln und außerdem größere Aggregate, vermutlich aus parallel aneinandergelagerten Einzelstäbchen mit negativer Formdoppelbrechung. Diese Taktophase bildet sich erst bei einer Konzentration von über 0,3% V_2O_5 aus.

5. Sole mit optisch verschiedenartigen Mizellen zeigen besondere Erscheinungen:

a) Mit zunehmender Solkonzentration ändert sich die ionotrope Doppelbrechung und kann bei bestimmten Ionen ihr Vorzeichen umkehren.

b) Diese Sole bilden sternförmige Figuren in ionotropen Gelen — Asteride.

c) Asteride ionotroper Gele zeigen heterogene Synaerese. Einige Teile des Gels schrumpfen stärker und rascher ein als andere.

6. Frische Sole des V_2O_5 enthalten nur eine Art von Mizellen, ergeben daher nur positiv doppelbrechende Gele, keine Asteride und erleiden normale Synaerese.

7. Durch LiCl kann man die taktoide Phase auflösen. Solche Sole bilden nur positiv doppelbrechende Gele und keine asteriden Formen. Diese Gele erfahren normale Synaerese.

8. Auch die Mizellen thixotrop erstarrter Gele lassen sich durch Ionen ordnen. Die richtenden Kräfte der Ionen sind demnach erheblich.

Zur molekular-kinetischen Auffassung der Flüssigkeiten*)

Von Kurt Altenburg (Leipzig)

Mit 7 Abbildungen

(Eingegangen am 21. Februar 1950)

Inhaltsübersicht

1. Einleitung
2. Die Verdampfungswärme
3. Die Oberflächenspannung
4. Der Dampfdruck
5. Die Wärmeausdehnung
6. Der Schmelzvorgang
7. Die Schallgeschwindigkeit
8. Die Wärmeleitung
9. Eine Zustandsgleichung für reelle Gase und Flüssigkeiten
10. Der Parachor
11. Die Additivität der Potentiale der zwischenmolekularen Kräfte
12. Vergleich der Theorie mit experimentellen Ergebnissen
13. Zusammenfassung

*) D 15

1. Einleitung

Die Flüssigkeiten nehmen eine eigenartige Zwischenstellung zwischen den Gasen und den Festkörpern ein. In manchen Beziehungen ähneln sie den festen Körpern, in anderen den Gasen. Zwischen Flüssigkeiten und Gasen ist ein kontinuierlicher Übergang möglich. Anderseits existiert auch

bei den Gläsern zwischen der flüssigen und der festen Phase ein kontinuierlicher Übergang. Während die theoretische Behandlung der beiden Grenzzustände der Materie, des idealen Gases und des idealen Kristalls, bereits sehr weit durchgeführt sind, fehlt eine ähnliche Behandlung des flüssigen Zustandes. Dies ist vor allem darauf zurückzuführen, daß es keine ideale Flüssigkeit gibt.

Für die Behandlung des Flüssigkeitsproblems stehen 2 Wege offen. Entweder betrachtet man die Flüssigkeit als einem Gas oder als einem festen Körper verwandt. Durch die grundlegende Arbeit von v. d. Waals[1]) war viele Jahrzehnte die erste Auffassung richtungsgebend. Es sind so zahlreiche Arbeiten entstanden, die aufbauend auf der v. d. Waalsschen Zustandsgleichung das Verhalten der Flüssigkeiten zu deuten suchten. Die v. d. Waalssche Zustandsgleichung gibt das Verhalten der Gase und Flüssigkeiten qualitativ und in gewissen Existenzbereichen auch quantitativ richtig wieder, von einer exakten Gültigkeit kann jedoch keine Rede sein. Es hat nicht an Versuchen gefehlt, durch Korrekturglieder die v. d. Waalssche Gleichung zu verbessern, jedoch ist der Erfolg im Vergleich zum mathematischen Aufwand gering gewesen. Eine Zusammenstellung derartiger Zustandsgleichungen hat Otto[2]) gegeben.

Die andere Betrachtungsweise, daß eine Flüssigkeit mit guter Annäherung als ein stark fehlgeordneter Festkörper angesehen werden kann, hat sich erst in letzter Zeit durchgesetzt. Diese Ansicht ist zwar schon 1898 von Boltzmann[3]) geäußert worden, und 1903 hat Mie[4]) bei der Berechnung der spezifischen Wärme einatomiger Flüssigkeiten diese Ansicht entschieden vertreten. Zu einer allgemeinen Anerkennung dieser Auffassung ist es aber erst in den letzten Jahren, bedingt durch die experimentellen Fortschritte, gekommen. 1939 schreibt z. B. P. Debye[5]) in einem Referat über den quasikristallinen Aufbau der Flüssigkeiten: „Auch heute noch ist die Meinung weit verbreitet, daß man eine Flüssigkeit als ein kondensiertes Gas anzusehen hat. Man sollte aber daran denken, daß eine Flüssigkeit nicht nur verdampfen, sondern auch fest werden kann, und so scheint es manchmal empfehlenswert, eine Flüssigkeit als einen Zustand der Materie anzusehen, der sich dem kristallinen schon weitgehend genähert hat." 1944 schrieb A. Eucken[6]) nach einem Hinweis auf die klassische kinetische Theorie von v. d. Waals: „... Wesentlich erfolgreicher waren diejenigen Versuche, welche von der Grundannahme ausgingen, daß eine Flüssigkeit mit guter Annäherung als ein stark fehlgeordneter Festkörper angesehen werden kann."

Dieser grundsätzliche Wandel der Anschauungen über den flüssigen Zustand ist im wesentlichen auf folgende experimentelle Ergebnisse zurückzuführen: (vgl. hierzu das oben zitierte Referat von P. Debye).

a) Die Bestimmung der Atomwärme einatomiger Flüssigkeiten.

Die Atomwärme einatomiger Gase beträgt 3 cal, da ein ideales Gas nur kinetische Energie besitzt. Die Atomwärme fester Körper beträgt 6 cal, da bei einem festen Körper zur kinetischen Energie noch die gleiche potentielle Energie hinzukommt. Die spezifische Wärme einatomiger Flüssigkeiten erreicht aber fast den Wert der festen Körper. So ist die spezifische Wärme des Quecksilbers $c_v = 5{,}9$, die des flüssigen Argons $c_v = 5{,}50$ (nach Eucken und Hauck[7])).

b) Die Untersuchung der Streuung des sichtbaren Lichtes in Flüssigkeiten.

Beobachtet man das Streulicht einer monochromatischen Lichtquelle, das von den bewegten Atomen eines Gases ausgeht, so erhält man infolge des Dopplereffektes eine Intensitätsverteilung des Streulichtes nach einer Gaußschen Kurve, entsprechend der Geschwindigkeitsverteilung der Atome. Es tritt also eine Verbreiterung der Spektrallinie ein. Läßt man dagegen monochromatisches Licht auf einen Festkörper fallen, so tritt wie Brillouin[8]) gezeigt hat, eine Aufspaltung des Streulichtes in ein Dublett ein. Experimentelle Untersuchungen an Flüssigkeiten[9]) haben eine Aufspaltung in ein Triplett ergeben. Die Flüssigkeiten verhalten sich also ähnlich wie die Festkörper.

c) Die Röntgeninterferenzen an Flüssigkeiten.

Die Untersuchungen von Flüssigkeiten, insbesondere einatomigen, nach dem von Debye und Scherrer angegebenen Verfahren, haben ergeben, daß es in einer Flüssigkeit bevorzugte Abstände zwischen den Molekülen gibt, daß also die Flüssigkeitsatome ähnlich gelagert sind wie die Atome eines festen Körpers. Auch bei mehratomigen Molekülen treten in der Flüssigkeit, gegenüber dem Gaszustand, zusätzliche Interferenzen auf, die von der dichten Packung der Moleküle herrühren. Jedoch ist es hier im allgemeinen nicht mehr möglich, ins einzelne gehende Angaben über die Lagerung der Moleküle zu machen.

Für die mathematische Behandlung der Flüssigkeit als fehlgeordneter Festkörper bestehen 2 Möglichkeiten [vgl. A. Eucken[6])]:

„1. Man stellt von vornherein die Frage nach der molekularen Unordnung des Flüssigkeitszustandes in den Vordergrund, versucht den Grad der Unordnung quantitativ zu erfassen, um von hier aus zu den charakteristischen thermodynamischen Funktionen, insbesondere der freien Energie und Entropie zu gelangen, oder

2. Man nimmt auf den ungeordneten Zustand der Materie nicht sonderlich Rücksicht, verzichtet jedenfalls auf eine ins Einzelne gehende, quantitative Festlegung des Unordnungsgrades. Man rechnet also im wesentlichen von vornherein wie bei den Festkörpern, wobei dann allerdings diesen gegenüber einige Unterschiede zu beachten sind, die aber mehr quantitativer als qualitativer Art sind."

Der 1. Weg ist von Lennard-Jones und Mitarbeitern[10]) beschritten worden. Durch diese Betrachtungen ist es möglich, eine Zustandsgleichung für einige einfache Gase aufzustellen und die Siedetemperaturen und die Verdampfungswärmen richtig wiederzugeben. Ferner ist es möglich, Aussagen über den Schmelzvorgang zu machen[11]).

Während dieser Weg zu einer prinzipiellen Lösung des Flüssigkeitsproblems, insbesondere auch des Schmelzvorganges führt, ist die mathematische Durchführung, auch wenn man zahlreiche Vereinfachungen hinsichtlich des Potentialverlaufes der zwischenmolekularen Kräfte vornimmt, so schwierig, daß es nicht möglich ist, allgemeine praktisch verwertbare Gleichungen aufzustellen, die etwa die Vorherberechnung der Eigenschaften organischer Verbindungen gestatten.

Der 2. Weg verzichtet von vornherein auf ein Verständnis der Erscheinungen, die mit dem Übergang der Fernordnung des Festkörpers in die Nahordnung der Flüssigkeit, also dem Schmelzvorgang, verbunden sind. Inwieweit dennoch diese 2. Betrachtungsweise zu rechtfertigen ist, kann nur die Erfahrung zeigen.

Nach diesem Prinzip hat A. Eucken[12]),[13]), aufbauend auf der Grüneisenschen Zustandsgleichung für feste Körper, eine halbempirische Zustandsgleichung für Flüssigkeiten aufgestellt, die sehr gut mit den experimentellen Ergebnissen übereinstimmt. Diese Zustandsgleichung wird weiter unten noch ausführlich diskutiert.

Im folgenden sei einmal versucht, möglichst viele Eigenschaften einer Flüssigkeit auf Grund eines einfachst gewählten Modelles zu erklären und quantitativ zu erfassen.

Um einfache mathematische Verhältnisse zu schaffen, ist es erforderlich, zunächst ein möglichst einfaches Flüssigkeitsmodell zugrunde zu legen. Die hier benutzten Vereinfachungen stellen nur eine erste Näherung dar. Es ist jedoch erstaunlich, wie gut bereits bei dieser Näherung die berechneten und die experimentellen Werte übereinstimmen, wenn man typische kooperative Phänomene und solche, bei denen das innere Feld wesentlich ist, herausläßt.

An die Spitze der Betrachtungen seien folgende 3 Voraussetzungen gestellt:

1. In einer Flüssigkeit sind die Moleküle (zumindest bei tiefen Temperaturen) gelagert wie die Atome eines flächenzentrisch-kubischen Gitters. Um diese Gleichgewichtslagen führen die Moleküle Schwingungen aus. Der Platzwechsel benachbarter Moleküle erfolgt in Zeiten, die groß gegenüber der Eigenperiode der Moleküle sind.

2. Auf benachbarte Moleküle wirken Anziehungskräfte, deren Potential mit der 6. Potenz des Abstandes abnimmt.

3. Auf benachbarte Moleküle wirken abstoßende Kräfte, deren Potential mit der 12. Potenz des Abstandes abnimmt.

Zu 1.: Sieht man zunächst von der Wärmebewegung ab, so werden sich die Moleküle aus energetischen Gründen, und falls durch die Form der Moleküle keine andere Lagerung gegeben ist, in der dichtesten Kugelpackung anordnen. Ob sich eine hexagonale dichteste Kugelpackung oder eine flächenzentrisch-kubische einstellt, läßt sich von vornherein nicht sagen. Die Röntgeninterferenzen an organischen Molekülen haben noch keine eindeutigen Ergebnisse geliefert. Modellversuche von W. O. Smith, P. D. Foote und P. F. Busang[14]) haben ergeben, daß bei der dichtesten Kugelpackung gleichgroßer Kugeln neben der flächenzentrisch-kubischen Packung auch die hexagonale dichteste Kugelpackung möglich ist. (Das Verhältnis hängt von der Form des Gefäßes ab.) Da jedoch die Behandlung der flächenzentrisch-kubischen Packung mathematisch einfacher ist und sich in beiden Fällen keine wesentlichen Unterschiede ergeben dürften, wird im folgenden die flächenzentrisch-kubische Packung zugrunde gelegt. Die Form spielt, wie in Kap. 11 gezeigt werden soll, für die Kraftverteilung und damit für die Lagerung der Moleküle keine wesentliche Rolle. Von kristallinen Flüssigkeiten sei hier abgesehen.

Berücksichtigt man die Wärmebewegung, so werden die einzelnen Moleküle in den durch ihre Nachbarn gebildeten Zellen Schwingungen ausführen, so daß auch dann im Mittel ein flächenzentrisch kubisches Gitter erhalten bleibt.

Ferner sei von den Platzwechselvorgängen abgesehen, da hier die Diffusion und die Viskosität nicht mit berücksichtigt werden sollen. Für diese Vorgänge sind derartige Platzwechsel die Voraussetzungen. (Eyringsche-Reactionrate-Theory, Fraenkelsche Löchertheorie, siehe auch die zusammenfassende Darstellung von K. Wirtz[15])).

Die Zahl der Platzwechsel in einer Flüssigkeit ist z. B. noch von Andrade[16]) auf Grund der Messung des Selbstdiffusionskoeffizienten des flüssigen Bleis abgeschätzt worden. Er fand, daß auf etwa 100 Schwingungen eines Atoms ein Platzwechsel kommt.

Zu 2. Die quantenmechanischen Rechnungen von Eisenschitz und London[17]) haben ge-

zeigt, daß zwischen den Molekülen in 2. Näherung anziehende (v. d. Waals-Londonsche) Kräfte (auch Dispersionskräfte genannt) auftreten, deren Potential in erster Näherung mit der 6. Potenz des Abstandes abnimmt. Daneben treten noch durch Influenz und Dipolwirkung anziehende Kräfte auf. Eine Abschätzung[18]) zeigt jedoch, daß diese Kräfte im allgemeinen gegenüber den Dispersionskräften zu vernachlässigen sind. Dies gilt insbesondere für größere organische Moleküle, da sich die Dipolmomente einzelner Radikale vektoriell addieren und sich dadurch teilweise kompensieren, während sich das Potential der v. d. Waals-Londonschen Kräfte additiv verhält und deshalb bei größeren Molekülen bei weitem überwiegt. Durch die Dipolwirkung tritt ferner eine teilweise Orientierung der Moleküle ein, die die quasikristalline Struktur der Flüssigkeit bedingt. Da jedoch diese quasikristallinen Gebiete regellos in der Flüssigkeit verteilt sind, wird sich ihr Einfluß oft im Mittel aufheben nicht z. B. bei Behandlung der dielektrischen Eigenschaften und aller Effekte, bei denen das „innere" Feld eine Rolle spielt. Es soll auf eine Berücksichtigung bei der hier benutzten Näherung verzichtet werden.

Zu 3. Die quantenmechanischen Rechnungen[18]) haben gezeigt, daß in der Nähe der Moleküle abstoßende Kräfte auftreten, die sehr rasch mit der Entfernung nach einem Exponentialgesetz abnehmen. Da sich nach den bisherigen quantenmechanischen Rechnungen noch kein genauer Verlauf dieser Funktion angeben läßt, und da für numerische Berechnungen die Benutzung einer Exponentialfunktion unpraktisch ist, ist es zweckmäßig, diese Exponentialfunktion durch eine Potenzfunktion anzunähern. Die Übereinstimmung ist dann nur in einem gewissen Bereich möglich. Man wählt die Potenzfunktion zweckmäßigerweise so, daß sie im Gleichgewichtsfall mit der Exponentialfunktion übereinstimmt. Man muß aber stets berücksichtigen, daß das tatsächliche Potential schneller als jede Potenzfunktion abnimmt. (Vgl. hierzu Kap. 2). Auf Grund der Arbeiten von Lennard-Jones und Devonshire[10]) über die kritischen Eigenschaften der Gase, hat es sich als zweckmäßig erwiesen, das Potential der abstoßenden Kräfte proportional der 12. Potenz des Abstandes zu setzen. Geht man von der halbempirischen Zustandsgleichung von A. Eucken (l. c.) aus, so erhält man ein Potential der abstoßenden Kräfte, das mit der 15. Potenz des Abstandes abnimmt. Es zeigt sich nun, daß bei einer Änderung des Exponenten der abstoßenden Kraft in den folgenden Rechnungen sich nur ein Proportionalitätsfaktor geringfügig ändert.

Es wurde deshalb im folgenden angenommen, daß das Potential der abstoßenden Kraft mit der 12. Potenz des Abstandes r abnimmt.

Die anziehende Kraft sei

$$K_1 = -\frac{\alpha}{r^7}. \qquad (1_1)$$

Die abstoßende Kraft sei

$$K_2 = \frac{\beta}{r^{13}}. \qquad (1_2)$$

Im Gleichgewichtsfall ist, wenn wir von der Wärmebewegung absehen,

$$\frac{\alpha}{r_0^{\,6}} = \frac{\beta}{r_0^{\,12}}. \qquad (1_3)$$

Diese Gleichung gilt exakt am absoluten Nullpunkt [Wegen der thermischen Bewegung]. In Kap. 5 wird nun jedoch gezeigt, daß es, trotz der Wärmebewegung möglich ist, diese Gleichung für den Schmelzpunkt zu benutzen. Dies ist für praktische Berechnungen wesentlich bequemer, da das Verhalten der Stoffe am Schmelzpunkt genauer bekannt ist als am absoluten Nullpunkt, an dem an sich keine Flüssigkeit außer He_{II} existiert, und diese wahrscheinlich nur wegen der hohen Nullpunktschmelzungsenergie. Ferner wäre es erforderlich, Annahmen über das Verhalten der Stoffe im festen Zustand und beim Übergang fest-flüssig zu machen. Im folgenden sei deshalb unter r_0 stets der Abstand zweier Moleküle am Schmelzpunkt verstanden.

Aus Gleichung 1_3 ergibt sich, daß der Abstand zweier Moleküle und damit auch die Dichte einer Flüssigkeit durch das Verhältnis der anziehenden und abstoßenden Kräfte und nicht durch die geometrische Beschaffenheit der Moleküle bestimmt ist. Die beiden für alle Eigenschaften einer Flüssigkeit grundlegenden Größen sind demnach die Potentiale der anziehenden und abstoßenden Kräfte. Wenn im folgenden die Berechnung im allgemeinen auf das Potential der anziehenden Kräfte und den Molekülabstand bzw. Molekulargewicht und Dichte zurückzuführen sind, so hat dies einen rein praktischen Grund. Bei den meisten Betrachtungen geht der Abstand der Moleküle bei der Meßtemperatur ein. Dieser läßt sich aber aus dem Molekulargewicht und der Dichte leicht genau berechnen. Die Berechnung der Größe β erfordert demgegenüber die Kenntnis der Dichte am Schmelzpunkt, die oft nicht bekannt ist. Man muß sich aber immer vergegenwärtigen, daß das Primäre die Potentiale der abstoßenden und anziehenden Kräfte sind, aus denen man jedoch ohne weiteres mit Gleichung 1_3 und der Zustandsgleichung (siehe Kap. 5) die Dichte bei einer beliebigen Temperatur berechnen kann.

Aus der Arbeit, die erforderlich ist, um ein Molekül aus der Flüssigkeit zu entfernen, kann man die Verdampfungswärme bestimmen (Kap. 2). Die Arbeit, die nötig ist, um ein Molekül aus dem Inneren der Flüssigkeit an die Oberfläche zu bringen, ergibt eine Beziehung für die Oberflächenspannung (Kap. 3). Mit Hilfe der Clausius-Clapeyronschen Gleichung kann man aus

ler Verdampfungswärme eine Dampfdruck-
ormel ableiten (Kap. 4). Berücksichtigt man,
laß die Moleküle infolge des unsymmetri-
chen Kraftgesetzes anharmonische Schwin-
gungen um die Gleichgewichtslage ausfüh-
en, so kann man eine Beziehung für die
Wärmeausdehnung aufstellen und daraus
ine Zustandsgleichung für niedrige Drucke
bleiten (Kap. 5). Energetische Betrachtun-
gen führen zu einigen Aussagen über den
Schmelzvorgang (Kap. 6). Berücksichtigt man
lie Eigenfrequenzen und die Kopplungsver-
ältnisse benachbarter Moleküle, so erhält
nan einen Ausdruck für die Schallgeschwin-
ligkeit und damit für die adiabatische
Kompressibilität (Kap. 7). Aus der Schall-
geschwindigkeit kann man die Wärmeleit-
ähigkeit berechnen (Kap. 8). Betrachtungen
über den isochoren Spannungskoeffizienten
führen zu einer Zustandsgleichung für reelle
Gase und Flüssigkeiten (Kap. 9). Mit Hilfe
ler Zustandsgleichung gelingt es, den Para-
hor zu deuten (Kap. 10). Eine Betrachtung
über die Additivität der Potentiale der zwi-
chenmolekularen Kräfte beschließt die theo-
etischen Untersuchungen (Kap. 11). Schließ-
ch werden die gewonnenen Beziehungen auf
hre Übereinstimmung mit experimentellen
Werten geprüft (Kap. 12).

2. Die Verdampfungswärme

Um die innere Verdampfungswärme aus
lem benutzten Flüssigkeitsmodell berechnen
u können, muß man die Arbeit bestimmen,
lie erforderlich ist, um ein Molekül aus der
Flüssigkeit zu entfernen. Jedes Molekül ist
unmittelbar von 12 anderen im Abstand r
umgeben. Da das Potential der anziehenden
Kraft mit der 6. Potenz, das der abstoßen-
en mit der 12. Potenz des Abstandes ab-
immt, kann darauf verzichtet werden, die
Wechselwirkung mit entfernteren Molekü-
en zu berücksichtigen. Eine Abschätzung
eigt, daß durch die Vernachlässigung der
brigen Moleküle ein Fehler von etwa 10% entsteht. Hinzu kommt, daß diese Vernachlässigung bei allen Rechnungen gleicherma ßen gemacht wird und sich deshalb im allgemeinen heraushebt. Es ergibt sich so nur ein Fehler in der Absolutberechnung der Größen α und β. Bei der Berechnung der makrophysikalischen Größen spielen die Vernachlässigungen keine Rolle.

Um ein Molekül aus der Flüssigkeit zu entfernen, ist es demnach erforderlich, die „Bindungen" zu 12 benachbarten Molekülen im Abstand r zu trennen. Die hierzu erforderliche Arbeit beträgt:

$$\lambda_m = \frac{1}{2} \cdot 12 \left(\int_r^\infty k_1 \, dr + \int_r^\infty k_2 \, dr \right). \qquad (2_1)$$

Der Faktor $1/2$ muß stehen, da bei der obigen Summierung über jede Bindung doppelt summiert worden ist. Zum 2. Integral ist folgendes zu bemerken: Es ist hier nicht angängig, den durch Gleichung 1_2 gegebenen Wert einzusetzen und dann zu integrieren, da die abstoßenden Kräfte tatsächlich in großer Entfernung schneller als jede Potenzfunktion abnehmen, und der Potenzansatz nur in der Nähe der Gleichgewichtslage gilt. Tatsächlich wird das Integral wesentlich kleiner sein, als es sich durch Integration des Potenzausdruckes ergeben würde. Wenn man berücksichtigt, daß das 1. Integral durch die Vernachlässigung der Wechselwirkung mit den entfernteren Molekülen um etwa 10% zu klein ist, so wird man nicht fehlgehen, wenn man das 2. Integral vernachlässigt, da es sich gegenüber den Vernachlässigungen im 1. Integral ungefähr kompensieren wird. A. Eucken (l. c.) berücksichtigt bei ähnlichen Betrachtungen ebenfalls nur die Wechselwirkung mit den nächsten Nachbarn und vernachlässigt das Potential der abstoßenden Kräfte.

Mit diesen Vernachlässigungen erhält man für die Verdampfungswärme für ein Molekül

$$\lambda_m = 6 \int_r^\infty -\frac{\alpha}{r^7} dr = \frac{\alpha}{r^6} \qquad (2_2)$$

und für die molare Verdampfungswärme λ_M

$$\lambda_M = \frac{L \alpha}{r^6}. \qquad (2_3)$$

(L = Loschmidtsche Zahl)

Der Abstand zweier Moleküle in einem flächenzentrisch-kubischen Gitter ergibt sich aus dem Molekulargewicht M und der Dichte ρ zu

$$r = \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt[3]{\frac{4M}{\rho L}}. \qquad (2_4)$$

Damit folgt für die innere molare Verdampfungswärme

$$\lambda_M = \frac{1}{2} \frac{\alpha \rho^2}{M^2} L^3. \qquad (2_5)$$

Auch die Temperaturabhängigkeit der Verdampfungswärme wird durch diese Gleichung richtig wiedergegeben. Benutzt man vorgreifend die in Kap. 5 abgeleitete Beziehung zwischen dem Volumen V_T bei der Temperatur T, dem Volumen V_A am absoluten Nullpunkt und der kritischen Temperatur T_k,

$$V_T = V_A \left[1 - \frac{7}{24} \ln \left(1 - \frac{T}{T_k} \right) \right] \qquad (5_{26})$$

und berücksichtigt, das $M/\rho = V$ das Molvolumen ist, so folgt für die Verdampfungswärme,

$$\lambda_M = \frac{1}{2} \frac{\alpha L^3}{V_A^2 \left[1 - \frac{7}{24} \ln\left(1 - \frac{T}{T_k}\right)\right]^2} = \frac{\lambda_{MA}}{\left[1 - \frac{7}{24} \ln\left(1 - \frac{T}{T_k}\right)\right]^2} \qquad (2_6)$$

λ_{MA} ist hierbei die auf den absoluten Nullpunkt extrapolierte Verdampfungswärme. Die Temperaturabhängigkeit der Verdampfungswärme ist danach bedingt durch die Temperaturabhängigkeit des Klammerausdrucks im Nenner. Für $T = 0$ wird dieser Ausdruck gleich 1, für $T = T_k$ wird er unendlich und damit die Verdampfungswärme gleich Null, in Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen. In der folgenden Tabelle sind einige berechnete Werte der Verdampfungswärme des Kohlendioxyds den experimentell bestimmten gegenübergestellt[19]). λ_{MA} wurde so gewählt, daß sich in der Nähe des Schmelzpunktes gute Übereinstimmung ergibt.

Tabelle 1
Verdampfungswärme von CO_2

Temperatur	gemessen	berechnet
	cal/g	
— 56,6 (Schmelzpunkt)	83,1	83,5
— 50	80,6	80,9
— 40	76,6	76,5
— 30	72,4	72,1
— 20	67,8	67,1
— 10	62,5	61,8
0	56,1	55,9
10	48,1	49,4
20	37,1	40,0
30	15,1	21,8
31° kritische Temp.	0	0

Wie man aus dieser Tabelle ersieht, stimmen die berechneten und gemessenen Werte bei tiefen Temperaturen sehr gut überein. Nur in der Nähe der kritischen Temperatur treten größere Abweichungen auf, da in diesem Gebiet Gleichung 5_{26} nicht mehr genau gilt (Vgl. Kap. 5).

3. Die Oberflächenspannung

Um einen Zusammenhang zwischen Oberflächenspannung und zwischenmolekularen Kräften zu erhalten, bestimmt man die Arbeit, die erforderlich ist, um die Flüssigkeit in 2 Teile zu zerlegen. Hierzu sind bei jedem Molekül 4 „Bindungen" zu trennen (Vgl. Abb. 1). Die hierzu erforderliche Arbeit ist unter den gleichen Vernachlässigungen wie oben

$$A_m = 4 \int_r^\infty -\frac{\alpha}{r^7}\, dr = \frac{2}{3} \frac{\alpha}{r_6}. \qquad (3$$

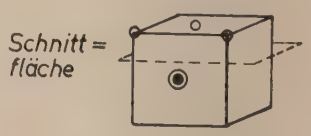


Abb. 1

Bei dieser Trennung entstehen 2 Fläche von der Größe r^2 neu. Um eine Fläche von 1 cm² zu erzeugen, ist damit die Arbeit A

$$A_1 = \frac{\alpha}{3 r^8} \qquad (3$$

erforderlich. Diese Arbeit ist aber nach Definition gerade die Oberflächenspannung also

$$\sigma = A_1 = \frac{\alpha}{3 r^8}. \qquad (3$$

Führt man Molekulargewicht und Dicht ein, so erhält man

$$\sigma = \frac{\alpha}{3} \sqrt[3]{\left(\frac{1}{4}\right)^2} \left(\frac{\rho L}{M}\right)^{8/3}. \qquad (3$$

Bildet man das Verhältnis der molare Oberflächenenergie zur molaren inneren Verdampfungswärme, so erhält man die „Stefansche Zahl φ", deren Wert ursprünglich gleich 2 angenommen wurde. Neuere theoretische und experimentelle Untersuchungen von R. Grafe[20]) haben jedoch ergeben, daß der Wert im allgemeinen größer ist und zwischen 3 und 4 liegt. Bei dem hier benutzten Flüssigkeitsmodell erhält man für die Stefansche Zahl $\varphi = 3$, in guter Übereinstimmung mit zahlreichen experimentell bestimmten Werten für organische Flüssigkeiten.

4. Der Dampfdruck

Kennt man die Verdampfungswärme, so ist es leicht möglich, mit Hilfe der Clausius Clapeyronschen Differentialgleichung eine Beziehung für den Dampfdruck aufzustellen. Die Clausius-Clapeyronsche Gleichung lautet

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\lambda}{T(V_G - V_F)}. \qquad (4$$

(p = Druck; V_F das Volumen der flüssigen V_G das Volumen der gasförmigen Phase)

Führt man nach Gleichung 2_6 die Verdampfungswärme ein, so erhält man

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\lambda_{MA}}{\left[1 - \frac{7}{24}\ln\left(1 - \frac{T}{T_k}\right)\right]^2 T (V_G - V_F)} \qquad (4_2)$$

Während die 1. Klammer im Nenner mit wachsender Temperatur größer wird, wird $(V_G - V_F)$ kleiner; das Produkt ist annähernd konstant. Die Konstanz ist besser als von vornherein zu erwarten ist. Es zeigt sich dies darin, daß man den Verlauf der Dampfdruckkurve in einem weiten Temperaturbereich recht gut wiedergeben kann, wenn man mit konstanter Verdampfungswärme rechnet[21]).

Für tiefe Temperaturen kann man das Volumen der Flüssigkeit, gegenüber dem des Gases, vernachlässigen und das Gas als ideales Gas betrachten. Die 1. Klammer im Nenner der Gleichung 4_2 wird bei tiefen Temperaturen ungefähr gleich 1. Damit lautet die Clausius-Clapeyronsche Gleichung

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\lambda_{MA} \cdot p}{RT^2} \qquad (4_3)$$

und integriert folgt

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = -\left[\frac{\lambda_{MA}}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)\right]. \qquad (4_4)$$

Führt man für λ_{MA} die molekularen Größen α und r ein, so erhält man

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = -\frac{\alpha}{r_A^6 R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) \qquad (4_5)$$

oder mit Molekulargewicht und Dichte

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = -\frac{\alpha}{2k}\left(\frac{\rho_A L}{M}\right)^2 \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right). \qquad (4_6)$$

Nimmt man für p_1 und T_1 die kritischen Daten, so folgt

$$\ln \frac{p}{p_k} = -\frac{\alpha}{2k}\left(\frac{\rho_A L}{M}\right)^2 \frac{1}{T_k}\left(\frac{T_k}{T} - 1\right) \approx \left(\frac{T_k}{T} - 1\right). \qquad (4_7)$$

Dies ist das „Gesetz der übereinstimmenden Zustände". Daß dieses Gesetz, wie auch die Erfahrung zeigt, nur beschränkte Gültigkeit haben kann, folgt aus den anfänglich gemachten Vernachlässigungen.

5. Die Wärmeausdehnung

Um einen Zusammenhang zwischen Wärmeausdehnung und zwischenmolekularen Kräften zu erhalten, betrachten wir zunächst nur 2 Moleküle. Das eine Molekül halten wir fest, während sich das andere in der Gleichgewichtslage im Abstand d befindet, in der die potentielle Energie ein Minimum hat. Wird der Körper erwärmt, so führt das 2. Molekül Schwingungen um die Gleichgewichtslage aus. Diese Schwingungen wären harmonisch, wenn die rücktreibende Kraft proportional der Auslenkung aus der Ruhelage wäre. Der zeitliche Mittelwert des Abstandes der Moleküle wäre damit konstant, und der Körper zeigt keine Wärmeausdehnung. Tatsächlich ist jedoch im allgemeinen eine Wärmeausdehnung vorhanden. Es ist dazu erforderlich, daß das Kraftfeld unsymmetrisch ist, d.h. es müssen Kräfte auftreten, die proportional einer geraden Potenz der Auslenkung aus der Ruhelage sind. Eine derartige Kraft läßt sich im einfachsten Fall darstellen durch einen Ausdruck der Form

$$K = m\,\omega_0\,x + 3\,q\,x^2. \qquad (5_1)$$

Die potentielle Energie E_P ergibt sich durch Integration zu

$$E_P(x) = \frac{m}{2}\,\omega_0^2\,x^2 + q\,x^3. \qquad (5_2)$$

Die Differentialgleichung der freien Schwingung lautet damit

$$m\,(\ddot{x} + \omega_0^2\,x) + 3\,q\,x^2 = 0. \qquad (5_3)$$

Als 1. Näherung setzen wir an

$$x_1 = A\cos\omega t + B. \qquad (5_4)$$

Die Konstante B trägt dabei der Unsymmetrie Rechnung. Die Konstanten A und B sind so zu bestimmen, daß das konstante Glied und die Grundschwingung die Differentialgleichung erfüllen. Gleichung 5_4 zweimal differenziert und in Gleichung 5_3 eingesetzt ergibt

$$-A\,m\,\omega^2\cos\omega t + A\,m\,\omega_0^2\cos\omega t + B\,m\,\omega_0^2 + 3\,q\,(A\cos\omega t + B)^2 = 0.$$

Wegen

$$\cos^2\alpha = \frac{1}{2}\,(1 + \cos 2\,\alpha)$$

folgt

$$-A\,m\,\omega^2\cos\omega t + A\,m\,\omega_0^2\cos\omega t + B\,m\,\omega_0^2 + 3\frac{A^2}{2}\,q + 3\frac{A^2}{2}\,q\cos 2\,\omega t + 6\,A\,B\,q\cos\omega t + 3\,B^2\,q = 0.$$

Damit diese Gleichung erfüllt ist, müssen die konstanten Glieder und die Grundschwingung für sich Null sein. Um B zu berechnen, genügt die 1. Bedingung. Es muß sein, etwas umgeformt,

$$B^2 + \frac{B\,m\,\omega_0^2}{3\,q} + \frac{A^2}{2} = 0.$$

Da B eine kleine Größe ist, folgt $(B^2 \approx 0)$

$$B = -\frac{A^2}{2}\,\frac{3\,q}{m\,\omega_0^2}. \qquad (5_5)$$

Dies ist der zeitliche Mittelwert der Verschiebung des 2. Moleküls aus der Gleichgewichtslage. Die Gesamtenergie dieses linearen Oszillators ist in 1. Näherung

$$E = \frac{m}{2}(\dot{x}^2 + \omega_0^2 x^2) = \frac{A^2}{2} m \omega_0^2. \qquad (5_6)$$

Setzt man dies in Gleichung 5_5 ein, so folgt, wenn man noch die mittlere Verschiebung mit $\bar{x}$ bezeichnet,

$$\bar{x} = \frac{-3q}{m^2 \omega_0^4} \cdot E. \qquad (5_{5a})$$

Die Energie eines nur in einer Richtung schwingenden Massenpunktes ist nach dem Gleichverteilungssatz kT. Damit ergibt sich für die Verschiebung

$$\bar{x} = -\frac{3q}{m^2 \omega_0^4} \cdot kT. \qquad (5_7)$$

Es müssen nun noch die Größen 3q und $m\omega_0^2$ aus dem Flüssigkeitsmodell bestimmt werden. Aus Gleichung 1_1 bzw. 1_2 folgt durch Reihenentwicklung für die anziehende Kraft auf ein benachbartes Molekül bei der Verschiebung um die Strecke x

$$K_1 = -\frac{\alpha}{r^7} + \frac{7\alpha}{r^8} x - \frac{56\alpha}{2r^9} x^2 + \ldots \qquad (5_8)$$

für die abstoßende Kraft

$$K_2 = \frac{\beta}{r^{13}} - \frac{13\beta}{r^{14}} x + \frac{13 \cdot 14\beta}{2r^{15}} x^2 - \ldots \qquad (5_9)$$

Die Gesamtkraft ergibt sich damit zu

$$K = K_1 + K_2 = \left(\frac{7\alpha}{r^8} - \frac{13\beta}{r^{14}}\right) x - \left(\frac{56\alpha}{2 \cdot r^9} - \frac{182\beta}{2r^{15}}\right) x^2 + \ldots \qquad (5_{10})$$

Wegen der Gleichgewichtsbedingung folgt hieraus

$$K \approx \left(\frac{7\alpha - 13\alpha}{r^8}\right) x - \left(\frac{28\alpha - 91\alpha}{r^9}\right) x^2 = -\frac{6\alpha}{r^8} x + \frac{63\alpha}{r^9} x^2. \qquad (5_{11})$$

Die Berechnung der Kraft wird für ein flächenzentrisch-kubisches Gitter etwas komplizierter, da man bei der sonst gleichen Rechnung die Wechselwirkung eines Moleküls • mit 4 anderen berücksichtigen muß (siehe Abb. 2).

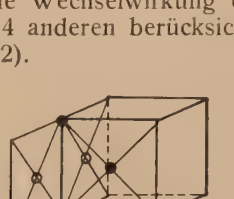


Abb. 2

Die linke Seite des Gitters sei festgehalten. Es soll untersucht werden, welche Kraft von den 4 Molekülen ○ auf das Molekül • ausgeübt wird. Es sollen dabei nur Schwingungen in der x-Richtung untersucht werden. Ist die Kraft, die eins der Moleküle auf das Molekül • ausübt, gleich K_1, so ist, wie aus Abb. 2 folgt, die x-Komponente dieser Kraft $K_1/\sqrt{2}$. Aus Symmetriegründen kann keine andere Komponente vorhanden sein. Die gesamte x-Komponente der Kraft der 4 Moleküle ist damit $\frac{4}{\sqrt{2}} K_1$.

Damit ergibt sich die Gesamtkraft zu

$$K = \frac{4}{\sqrt{2}}\left(-\frac{6\alpha}{r^8} x + \frac{63\alpha}{r^9} x^2\right). \qquad (5_{1}$$

Durch Vergleich mit Gleichung 5_1 folgt

$$m\omega_0^2 = \frac{24}{\sqrt{2}} \frac{\alpha}{r^8} \qquad (5_{1}$$

und

$$3q = \frac{4 \cdot 63}{\sqrt{2}} \frac{\alpha}{r^9}. \qquad (5_{1}$$

Der lineare Ausdehnungskoeffizient ϑ ist definiert als Längenänderung pro Längeneinheit und pro Grad Temperaturdifferenz. Es ist also

$$\vartheta = \frac{\bar{x}}{dT}.$$

Der Abstand eines Moleküls von der Ebene der 4 benachbarten ist

$$d = \frac{r}{\sqrt{2}}. \qquad \text{(Siehe Abb. 2}$$

Setzt man dies, sowie den Wert für $\bar{x}$ aus Gleichung 5_7 in die Definitionsgleichung ein, so erhält man

$$\vartheta = \frac{\sqrt{2}\, 3q\, k}{m^2 \omega_0^4 r}.$$

Führt man für 3q und $m\omega_0^2$ die molekularphysikalischen Größen α und r gemäß Gleichung 5_{13} bzw. 5_{14} ein, so folgt

$$\vartheta = \frac{7}{8} \frac{k r^6}{\alpha}. \qquad (5_{1}$$

Setzt man noch aus Gleichung 2_4 den Wert für r ein, so ergibt sich schließlich

$$\vartheta = \frac{7}{4} \frac{k}{\alpha} \frac{M^2}{\rho^2 L^2}.$$

Für den kubischen Ausdehnungskoeffizienten erhält man damit näherungsweise

$$\varepsilon \approx 3\vartheta = \frac{21}{4} \frac{k}{\alpha} \frac{M^2}{\rho^2 L^2}. \qquad (5_{1}$$

Um aus den bisher gewonnenen Beziehungen eine Zustandsgleichung für niedrige Drucke ableiten zu können, benötigt man noch die Eötvössche Regel. Diese Regel läßt sich deuten als Energiesatz für ein Molekül der Oberfläche. Die potentielle Energie eines Oberflächenmoleküls ist (vgl. Gleichung 3_1)

$$E_p = \frac{12}{23} \frac{\alpha}{r^6}. \qquad (5_{1}$$

Der Faktor $1/2$ ergibt sich, da über jede Bindung doppelt summiert worden ist. Die Summe der kinetischen und potentiellen Energie (Rotation vernachlässigt) eines Moleküls beträgt

$$E = 3\,k\,T, \tag{5_{18}}$$

die Gesamtenergie damit

$$\frac{\alpha}{3\,r^6} + 3\,k\,T = \text{const} = 3\,k\,T_c\,. \tag{5_{19}}$$

Da am kritischen Punkt Verdampfungswärme und Oberflächenspannung verschwindet, folgt, daß die hier als Integrationskonstante T_c eingeführte Temperatur gleich der kritischen Temperatur T_k sein muß. Damit ergibt sich

$$\frac{\alpha}{3\,r^6} = 3\,k\,(T_k - T). \tag{5_{20}}$$

Führt man aus Gleichung 3_3 die Oberflächenspannung ein, so erhält man

$$\sigma\,r^2 = 3\,k\,(T_k - T) \tag{5_{21}}$$

und mit dem Wert für r aus Gleichung 2_4 folgt

$$\sigma\,\frac{1}{2}\sqrt[3]{\left(\frac{4\,M}{L\,\rho}\right)^2} = 3\,k\,(T_k - T). \tag{5_{22}}$$

Nach Division durch den Faktor $\frac{1}{2}\sqrt[3]{\left(\frac{4}{L}\right)^2}$ folgt die Eötvössche Regel

$$\sigma\sqrt[3]{\left(\frac{M}{\rho}\right)^2} = 6k\sqrt[3]{\left(\frac{L}{4}\right)^2}(T_k - T) \tag{5_{23}}$$

oder

$$\sigma\,V^{\frac{2}{3}} = 2{,}3448\,(T_k - T). \tag{5_{23a}}$$

Der experimentell bestimmte Wert für den Proportionalitätsfaktor beträgt im Mittel etwa 2,1. Er stimmt also ungefähr mit dem berechneten überein.

Setzt man aus Gleichung 5_{20} den Wert für $\frac{\alpha}{3\,r^6}$ in Gleichung 5_{15} ein, so erhält man für den kubischen Ausdehnungskoeffizienten ε

$$\varepsilon = \frac{7}{8}\frac{1}{3\,(T_k - T)}. \tag{5_{24}}$$

Das Volumen einer Flüssigkeit bei der Temperatur T ist, falls der Ausdehnungskoeffizient eine Funktion der Temperatur ist,

$$V_T = V_A\left[1 + \int_0^T \varepsilon\,(T)\,d\,T\right], \tag{5_{25}}$$

wobei V_A das Volumen am absoluten Nullpunkt ist. Setzt man den Wert für ε aus Gleichung 5_{24} ein und integriert, so erhält man

$$V_T = V_A\left[1 + \frac{7}{24}\int_0^T \frac{d\,T}{(T_k - T)}\right]$$

$$= V_A\left[1 - \frac{7}{24}\ln\,(T_k - T)\right]_0^T \tag{5_{26a}}$$

oder

$$V_T = V_A\left[1 - \frac{7}{24}\ln\left(1 - \frac{T}{T_k}\right)\right]. \tag{5_{26}}$$

Diese Integration setzt voraus, daß der Ausdehnungskoeffizient im festen Zustand den gleichen Gesetzen wie im flüssigen Zustand gehorcht. Um von dieser Voraussetzung unabhängig zu sein, kann man vom Volumen am Schmelzpunkt V_0 ausgehen und die Integration auf die flüssige Phase beschränken. Man erhält damit

$$V_T = V_0\left[1 + \int_{T_0}^T \varepsilon\,(T)\,d\,T\right] = V_0\left[1 - \frac{7}{24}\ln\left(\frac{T_k - T}{T_k - T_0}\right)\right]. \tag{5_{27}}$$

Wegen des logarithmischen Verlaufes ist es zulässig, vom Schmelzpunkt aus zu integrieren, an dem natürlich bereits eine Wärmebewegung vorhanden ist. Bestimmt man nach Gleichung 5_{26} einmal das Volumen bei der Temperatur T und einmal bei der Schmelztemperatur T_0 und substituiert letzteren Wert in die 1. Gleichung, so erhält man ebenfalls (in 1. Näherung) Gleichung 5_{27}.

Führt man mit Bauer, Magat und Surdin[22]) die reduzierte Temperatur

$$\Theta = \frac{T - T_0}{T_k - T_0} \tag{5_{28}}$$

ein, so folgt wegen

$$\frac{T_k - T}{T_k - T_0} = 1 - \frac{T - T_0}{T_k - T_0} = 1 - \Theta, \tag{5_{29}}$$

$$V_T = V_0\left[1 - \frac{7}{24}\ln\,(1 - \Theta)\right]. \tag{5_{30}}$$

Durch Ausrechnung des Zahlenfaktors und Einführung des Briggschen Logarithmus folgt

$$V_T = V_0\,[1 - 0{,}6716\,\lg\,(1 - \Theta)]. \tag{5_{31}}$$

Es ergibt sich also eine Zustandsgleichung für kleine Drucke, die neben einem reinen Zahlenfaktor nur 2 individuelle Konstanten, die Schmelz- und die kritische Temperatur enthält. Sie ist praktisch identisch mit einer von Bauer, Magat und Surdin (l. c.) empirisch aufgestellten Gleichung. In Abbild. 3 und 4 ist diese Zustandsgleichung graphisch dargestellt und in Abb. 3 die experimentell bestimmten Werte für 8 verschiedene anorganische Substanzen (Ne, X, Cl_2, N_2, CO, CO_2, SO_2, $SnCl_4$) und in Abbild. 4 die Werte für 12 verschiedene or-

ganische Substanzen (Methan, Äthylen, Acetylen, Pentan, Benzol, Diphenyl, Chloroform, Chlorbenzol, Methylalkohol, Essigsäure, Diäthyläther, Essigsäureäthylester) eingetragen. Diese Werte wurden dem Taschenbuch für Chemiker und Physiker[23]) entnommen. Die Dichten am Schmelzpunkt wurden, soweit keine experimentellen Werte vorlagen, extrapoliert. Die Übereinstimmung zwischen gemessenen und berechneten Werten ist bis fast zur kritischen Temperatur sehr gut. Die Abweichungen betragen bis zu einer reduzierten Temperatur $\Theta = 0{,}97$, also etwa 10° unterhalb des kritischen Punktes, im allgemeinen nur 1—2% und übersteigen in keinem Fall 4%. Am kritischen Punkt ist die Gleichung jedoch nicht mehr gültig, da dann $\Theta = 1$ und damit $\log(1-\Theta)$ unendlich wird. Es ist hierbei jedoch zu berücksichtigen, daß Gleichung 5[31] für einen äußeren Druck Null gilt. Tatsächlich muß ein äußerer Druck aufgewandt werden, um in der Nähe des kritischen Punktes den flüssigen Zustand zu verwirklichen. Nun ist aber der kritische Druck bei den meisten organischen Flüssigkeiten kleiner als 50 at., die Kompressibilität kleiner als $2 \cdot 10^{-4}$ und damit die Volumänderung kleiner als 1%. Dies liegt aber innerhalb der oben gegebenen Fehlergrenze.

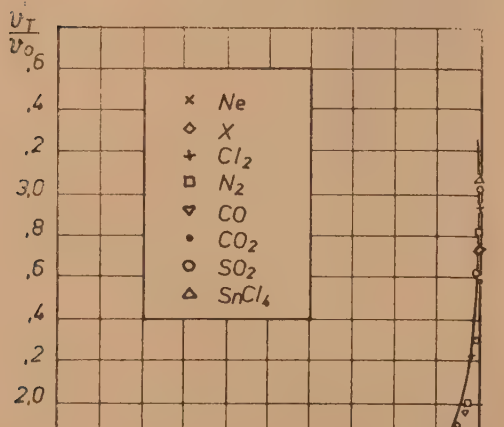


Abb. 3

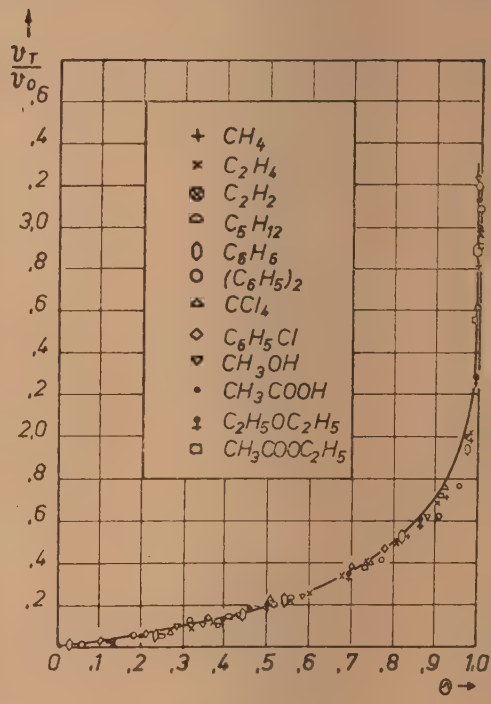


Abb. 4

6. Der Schmelzvorgang

Zweck der folgenden Ausführung ist nicht die Aufstellung einer vollständigen Schmelztheorie, sondern es sollen nur einige spätere benötigte Zusammenhänge zwischen den kritischen Daten, der Schmelztemperatur und dem Volumen am Schmelzpunkt abgeleitet werden. Man muß sich darüber klar sein, daß offensichtlich gerade die Erfassung des scharfen Schmelzpunktes die eigentliche Komplikation in der Theorie der Flüssigkeit mit sich bringt. Dieser Vorgang ist nur durch Erfassung der kooperativen Phänomene möglich, zu deren Darstellung man z. B. auf Cluster-Integrale etc. zurückgreifen muß.

Immerhin scheint, wie schon eingangs betont, bemerkenswert, daß man schon bei geeigneter Beschränkung mit einfachen Mitteln und Modellen auskommt. Der Schmelzvorgang ist kompliziert, da es sich hierbei um den Übergang der Fernordnung des Festkörpers in die Nahordnung der Flüssigkeit handelt, und dieser Übergang bei der hier nur berücksichtigten Wechselwirkung nächster Nachbarn nicht zum Ausdruck kommen kann. Derartige kooperative Effekte können mit dem hier verwendeten einfachen Modell natürlich nicht erfaßt werden

Es sei hier auf die zusammenfassende Arbeit von K. Schäfer[24]) über den Schmelzvorgang hingewiesen.

Eine Flüssigkeit unterscheidet sich vom Festkörper durch die leichte Verschiebbarkeit der Teilchen. Bei einem festen Körper schwingt ein Atom oder Molekül im Kraftfeld der Nachbarn, ohne im allgemeinen den Potentialwall, der es von der nächsten Gleichgewichtslage trennt, überschreiten zu können. Einzelne Moleküle überwinden zwar diese Schwelle; jedoch ist deren Zahl, wie die Messungen der Diffusionskonstanten in festen Körpern zeigt, sehr gering. Erwärmt man den Körper, so wird die Schwingungsamplitude der Moleküle größer, und bei einer bestimmten Temperatur ist die mittlere kinetische Energie der Moleküle so groß, daß sie den Potentialwall überwinden können. Der Körper schmilzt. Dies steht nicht im Gegensatz zu den einleitenden Betrachtungen, daß ein Molekül im allgemeinen in einer Flüssigkeit seine Lage nicht ändert. Denn für einen Platzwechsel ist erforderlich, daß außer der zur Überwindung des Potentialwalles erforderlichen Energie auch eine Leerstelle vorhanden ist, in die das Molekül eintreten kann.

Um die Arbeit zu bestimmen, die erforderlich ist, den Potentialwall zu überwinden, betrachten wir wieder ein flächenzentrisch-kubisches Gitter und berechnen die Arbeit, die nötig ist, um den oberen Teil des Gitters um einen halben Gitterabstand zu verschieben(siehe Abb. 5). In dieser Lage hat die potentielle Energie ihren größten Wert.

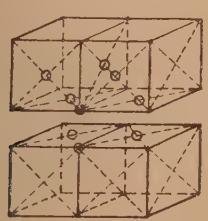


Abb. 5

Normalerweise befinden sich 12 Moleküle im Abstand r. Nach der Versetzung befinden sich (s. Abb. 5)

8 Moleküle im Abstand r

1 Molekül im Abstand $r/\sqrt{2}$

4 Moleküle im Abstand $r/\sqrt{\frac{3}{2}}$.

Die potentielle Energie eines Moleküls beträgt im Normalfall

$$\varphi_N = \frac{1}{12} \cdot \frac{12\,\alpha}{r^6}. \qquad \text{(siehe § 2)} \qquad (6_1)$$

Nach der Versetzung beträgt die potentielle Energie des Moleküls • an der Grenzfläche

$$\frac{1}{12}\frac{\alpha}{r^6}\left(8 + \sqrt{2^6} + 4\sqrt{\left(\frac{2}{3}\right)^6}\right) = 1{,}435\,\frac{\alpha}{r^6}. \qquad (6_2)$$

Damit ergibt sich die Höhe der Potentialschwelle als Energiedifferenz zu

$$\Delta\varphi = 0{,}435\,\frac{\alpha}{r^6}\,0{,}435\,\lambda_m. \qquad (6_3)$$

Wegen Gleichung 5_{20} folgt die zur Überwindung der Potentialschwelle erforderliche Temperatur, also die Schmelztemperatur T_0.

$$T_0 = 0{,}435\,T_k \qquad (6_4)$$

oder

$$\frac{T_0}{T_k} = 0{,}435. \qquad (6_5)$$

Empirisch hat sich als Durchschnittswert dieses Verhältnisses 0,44 ergeben[25]). Diese sehr gute zahlenmäßige Übereinstimmung ist jedoch teilweise als Zufall anzusehen, da die hier entwickelten Vorstellungen nur in groben Zügen das tatsächliche Verhalten wiedergeben können. Untersuchungen an Edelgasen[26]) haben für das Verhältnis T_0/T_k den Wert 0,548 bis 0,557 ergeben. Ferner liegt das Verhältnis für kugelsymmetrische Moleküle, für die obige Betrachtungen am genauesten gelten sollten, zwischen 0,46 und 0,54. Je unsymmetrischer ein Molekül ist, um so kleiner wird dieses Verhältnis. Für n-Pentan ergibt sich z. B. $T_0/T_k \approx 0{,}355$, während sich für das isomere kugelsymmetrische Tetramethylmethan $\approx 0{,}54$ ergibt. Diese Abnahme der Schmelztemperatur bei wachsender Unsymmetrie der Moleküle ist verständlich, wenn man annimmt, daß sich gestreckte Moleküle leichter und weiter durch Platzwechsel verschieben können. Der Körper schmilzt bereits bei einer niedrigeren als der berechneten Temperatur.

Es ist zweckmäßig eine „Theoretische Schmelztemperatur T_e" als Bruchteil der kritischen Temperatur einzuführen als diejenige Temperatur, bei der der Körper schmelzen würde, wenn die Moleküle kugelsymmetrisch wären. Die theoretische Schmelztemperatur liegt bei unsymmetrischen Molekülen also höher als die tatsächliche. Auf Grund obiger Überlegungen wurde das Verhältnis T_e/T_k vorläufig gleich 0,475 gesetzt, da sich mit diesem Wert in den folgenden Rechnungen die beste Übereinstimmung ergibt.

Die theoretische Schmelztemperatur T_e' wird damit definiert:

$$T_e = 0{,}475\, T_k . \qquad (6_5)$$

Mittels der Zustandsgleichung 5_{26} kann man sofort das Verhältnis des Volumens am Schmelzpunkt V_0 zum Volumen am absoluten Nullpunkt V_A berechnen. Es ergibt sich

$$\frac{V_0}{V_A} = 1{,}19 . \qquad (6_6)$$

W. Herz[27]) gibt auf Grund umfangreicher experimenteller Untersuchungen für dieses Verhältnis den Wert 1,21 an, in guter Übereinstimmung mit dem berechneten Wert.

7. Die Schallgeschwindigkeit

Für ein Kristallgitter ist das Problem der Schallausbreitung auf atomistischer Grundlage von Born und Kármán[28]) behandelt worden. Im Anschluß an diese Arbeit sei zunächst die Ausbreitung einer Welle längs eines eindimensionalen Gebildes untersucht.

Auf einer Geraden seien unendlich viele Massenpunkte der gleichen Masse m vorhanden, die um Gleichgewichtslagen im Abstand d schwingen können. Die Ausschläge der Massenpunkte seien

$$\cdots u_{n-2}; u_{n-1}; u_n; u_{n+1}; u_{n+2}; \cdots$$

Jeder Punkt soll nur auf die beiden benachbarten wirken und zwar mit einer rücktreibenden Kraft, die proportional der Auslenkung ist. Dann lautet die Bewegungsgleichung des n.ten Massenpunktes für die freie Schwingung des Systems

$$m\,\ddot{u}_n = a\,(u_{n+1} - u_n) - a\,(u_n - u_{n-1}) \qquad (7_1)$$

oder

$$m\,\ddot{u}_n = a\,(u_{n+1} + u_{n-1} - 2\,u_n) . \qquad (7_2)$$

Zur Lösung dieser Differentialgleichung benutzt man den Ansatz

$$u_n = u\, e^{i(\omega t + n\varphi)}, \qquad (7_3)$$

wobei u eine Konstante ist, und ω und φ so zu bestimmen sind, daß Gleichung 7_2 erfüllt ist.

Der Ansatz entspricht einem räumlich und zeitlich periodischen Vorgang. ω ist dabei die Kreisfrequenz. Wiederholt sich ein Ausschlag nach n Punkten, so ist $nd = \lambda$ die Wellenlänge und φ die Phasenverschiebung zwischen 2 Massenpunkten. Es ist dann $n\varphi = 2\pi$ oder

$$\lambda = \frac{2\pi d}{\varphi} . \qquad (7_4)$$

Setzt man Gleichung 7_3 in Gleichung 7_2 ein, und läßt den Faktor $u\, e^{i(\omega t + n\varphi)}$ weg, so erhält man

$$-m\,\omega^2 = a\,(e^{i\varphi} + e^{-i\varphi} - 2) = 2\,a\,(\cos\varphi - 1)$$
$$= -4\,a\sin^2\frac{\varphi}{2}$$

oder

$$\omega = \nu_0 \sin\frac{\varphi}{2}, \qquad (7$$

mit

$$\nu_0 = 2\sqrt{\frac{a}{m}} .$$

Ist die Wellenlänge groß gegen den Abstand zweier Massenpunkte, eine Bedingung die auch bei den z. Z. erreichbaren Ultraschallfrequenzen noch stets erfüllt ist, so ist φ klein, und man kann den Sinus durch sein Argument ersetzen, und es wird

$$\omega = \nu_0 \frac{\pi d}{2} \qquad (7$$

oder die Frequenz ν

$$\nu = \nu_0 \frac{d}{2\lambda}; \qquad (7$$

Wenn man mit v die Ausbreitungsgeschwindigkeit bezeichnet, so erhält man, da stets

$$\lambda \nu = v \qquad (7$$

ist,

$$v = \frac{\nu_0}{2} d = d\sqrt{\frac{a}{m}} . \qquad (7$$

Es ergibt sich also, daß die Ausbreitungsgeschwindigkeit unabhängig von der Amplitude, und solange die Wellenlänge groß gegen den Molekülabstand ist, unabhängig von der Frequenz ist. Ist die Wellenlänge in der Größenordnung des Molekülabstandes, so nimmt die Schallgeschwindigkeit ab. Dies ist experimentell durch die Bestimmung der Geschwindigkeit der Hyperschallwellen durch R. Rao[29]) bestätigt worden.

Diese, für ein eindimensionales Gebilde gewonnene Beziehung, kann man auf eine Flüssigkeit übertragen, falls die Kräfte zwischen den Molekülen nur auf solche wirken die in der Ausbreitungsrichtung der Welle liegen, d. h. falls die Flüssigkeit keinen Widerstand gegen Scherungskräfte leistet. Dies ist aber bei Flüssigkeiten näherungsweise der Fall.

Gleichung 7_9 stellt damit unmittelbar einen Ausdruck für die Schallgeschwindigkeit in einer Flüssigkeit dar, falls man eine kubische Anordnung der Moleküle in der Flüssigkeit annimmt. Im flüssigen Zustand entspricht jedoch die Anordnung der Moleküle eher dem eines flächenzentrisch kubischen Gitters. Die bisherigen Überlegungen gelten im wesentlichen auch für dieses Gitter. Während bisher auf jedes Molekü

ein anderes wirkte, muß man jetzt die Wirkung von 4 Molekülen betrachten, die schräg neben dem betrachteten liegen (vgl. Kap. 5). Die Komponente der rücktreibenden Kraft ist in erster Näherung (siehe Gleichung 5_{12})

$$a = \frac{24}{\sqrt{2}} \frac{\alpha}{r^8}. \tag{7_{14}}$$

Der Abstand eines Moleküls von einer Ebene durch die 4 benachbarten Moleküle beträgt (siehe Abb. 2)

$$d = \frac{r}{\sqrt{2}} \frac{1}{2} \sqrt[3]{\frac{4\,M}{\varrho\,L}}. \tag{7_{15}}$$

Damit ergibt sich die Schallgeschwindigkeit in einem flächenzentrisch-kubischen Gitter, also in einer Flüssigkeit, zu

$$v = \frac{1}{2} \sqrt[3]{\frac{4\,M}{\varrho\,L}} \sqrt{\frac{24}{\sqrt{2}} \frac{\alpha}{r^8} \frac{L}{M}}$$

$$= \frac{1}{2} \sqrt[3]{\frac{4\,M}{\varrho\,L}} \sqrt{\frac{24}{\sqrt{2}} \frac{\alpha\,L}{M}} \sqrt[3]{\frac{1}{4}\left(\frac{\varrho\,L}{M}\right)^4} \tag{7_{16}}$$

oder

$$v = \sqrt{6} \sqrt{\frac{1}{2}} \sqrt{\frac{L\,\alpha}{M}} \left(\frac{\varrho\,L}{M}\right) = 2{,}0598 \sqrt{\frac{\alpha\,L}{M}} \left(\frac{\varrho\,L}{M}\right). \tag{7_{17}}$$

Dies stellt die erste Näherung dar und gilt bei tiefen Temperaturen, bei denen man von der Wärmebewegung absehen kann.

Zu einer ähnlichen Formel ist Schaaffs[30]) auf empirischem Weg gekommen.

Um die Temperaturabhängigkeit zu erfassen, geht man am zweckmäßigsten auf Gleichung 7_9 zurück. Der Wurzelausdruck in dieser Gleichung stellt offenbar die Kreisfrequenz dar, mit der ein Massenpunkt der Masse m unter Wirkung der rücktreibenden Kraft a frei schwingen würde. Die Schallgeschwindigkeit ergibt sich als Produkt aus Molekülabstand und dieser Eigenfrequenz. Beide Größen ändern sich mit der Temperatur.

Die Änderung des Abstandes läßt sich sofort aus der Zustandsgleichung 5_{30} berechnen. Betreffs der Wahl des Bezugspunktes (absoluter Nullpunkt oder Schmelzpunkt) gilt das bereits in Kap. 5 gesagte. Die folgenden Berechnungen sind, aus den oben angeführten Gründen, jeweils auf den Schmelzpunkt bezogen.

Es sei wieder r_0 der Molekülabstand am Schmelzpunkt, $\bar{x}$ die Änderung dieses Abstandes bei der Temperatur T. Damit ergibt sich aus Gleichung 5_{30}

$$(r_0 + \bar{x})^3 = r_0^3 \left[1 - \frac{7}{24} \left(\ln (1 - \Theta)\right)\right] \tag{7_{18}}$$

und durch Reihenentwicklung folgt näherungsweise

$$\frac{\bar{x}}{r_0} = -\frac{1}{3} \frac{7}{24} \ln (1 - \Theta). \tag{7_{19}}$$

Um die Änderung der Frequenz berechnen zu können, betrachten wir wieder einen linearen, anharmonischen Oszillator (siehe Kap. 5). Wir denken uns den Oszillator durch eine äußere Kraft um die Strecke $\bar{x}$ aus der Ruhelage entfernt. Die hierzu erforderliche Kraft ist nach Gleichung 5_{12}

$$K = -\frac{6\,\alpha}{r^8} \bar{x} + \frac{63\,\alpha}{r^9} (\bar{x})^2. \tag{7_{20}}$$

Um diese Gleichgewichtslage führt der Oszillator Schwankungen aus, deren Koordinate sei

$$\xi = x - \bar{x}. \tag{7_{21}}$$

Die Gesamtenergie wird im Feld dieser äußeren Kraft

$$U = \frac{m}{2} \dot{\xi}^2 + E(\bar{x} + \xi) - K\xi \tag{7_{22}}$$

oder

$$u = \frac{m}{2} \dot{\xi}^2 + \left(\frac{m\,\omega^2}{2} (x)^2 + q\,(\bar{x})^3\right) + \frac{1}{2} (m\,\omega^2 + 6\,q\,\bar{x})\,\xi^2 + q\,\xi^3. \tag{7_{23}}$$

Vernachlässigt man das Glied ξ^3, dies ist, wie Born[31]) gezeigt hat, zulässig, so stellt Gleichung 7_{23} offenbar die Energie eines um die Mittellage x schwingenden harmonischen Oszillators mit einer etwas geänderten Eigenfrequenz dar. Durch Vergleich der Gleichungen 5_6 und 7_{23} erhält man für die geänderte Eigenfrequenz

$$\omega^2 = \omega_0^2 + \frac{6\,q}{m} \bar{x} \tag{7_{24}}$$

oder näherungsweise

$$\omega = \omega_0 \left(1 + \frac{3\,q}{m\,\omega^2} \bar{x}\right). \tag{7_{25}}$$

Führt man nach Gleichung 5_{13} bzw. 5_{14} die molekularen Größen α und r ein, so folgt

$$\omega = \omega_0 \left(1 - \frac{21}{2} \frac{\bar{x}}{r}\right). \tag{7_{26}}$$

Setzt man aus Gleichung 7_{19} den Wert für $\frac{\bar{x}}{r}$ ein, so erhält man

$$\omega = \omega_0 \left[1 + \frac{21}{2} \frac{7}{72} \ln (1 - \Theta)\right]. \tag{7_{27}}$$

Damit ergibt sich die Schallgeschwindigkeit zu

$$v = (v_0 + \Delta v) = r\,\omega = (r_0 + \bar{x})\,\omega_0 \left[1 + \frac{21}{2} \frac{7}{72} \ln (1 - \Theta)\right] \tag{7_{28}}$$

Dies ist näherungsweise

$$v = v_0 \left[1 + \frac{19}{2} \frac{7}{72} \ln (1 - \Theta)\right]. \tag{7_{29}}$$

Die Schallgeschwindigkeitsänderung pro Grad Temperaturänderung erhält man durch Differentiation nach T und damit für die relative Schallgeschwindigkeitsänderung

$$\frac{1}{v_0}\frac{dv}{dT} = -\frac{19}{2}\frac{7}{72}\frac{1}{T_k - T} = -0{,}9236\,\frac{1}{T_k - T}\,. \quad (7_{30})$$

Die relative Änderung der Dichte ergibt sich aus Gleichung 5_{30} näherungsweise zu

$$\frac{1}{\rho_0}\frac{\rho_0}{dT} = -\frac{7}{24}\frac{1}{T_k - T} \quad (7_{31})$$

und das Verhältnis der relativen Schallgeschwindigkeitsänderung zur relativen Dichteänderung zu

$$\frac{1}{v_0}\frac{dv}{dT} : \frac{1}{\rho_0}\frac{d\rho}{dT} = \frac{19}{6} = 3{,}17\,. \quad (7_{32})$$

R. Rao[32]) gibt als Mittelwert für dieses Verhältnis auf Grund experimenteller Untersuchungen den Wert 3,03 an, in guter Übereinstimmung mit dem oben berechneten Wert.

In der Tab. 2 ist für einige Flüssigkeiten die nach Gleichung 7_{29} berechnete Änderung der Schallgeschwindigkeit pro Grad Temperaturänderung den experimentell bestimmten Werten gegenübergestellt. Diese Werte, sowie die kritischen Daten, wurden dem Taschenbuch für Chemiker und Physiker[23]) entnommen. Bei der Beurteilung dieser Werte ist zu berücksichtigen, daß die Genauigkeit der experimentellen Bestimmung der Temperaturabhängigkeit der Schallgeschwindigkeit nicht sehr groß ist, und die Ergebnisse verschiedener Autoren oft größere Differenzen zeigen. Das gleiche gilt für einige hier benutzte kritische Daten. Ferner wurde wegen der Unkenntnis der Schallgeschwindigkeit am Schmelzpunkt die bei Zimmertemperatur gemessene Schallgeschwindigkeit zugrunde gelegt. Die so berechneten Werte des Temperaturkoeffizienten der Schallgeschwindigkeit sind deshalb zu groß.

Tabelle 2
Der Temperaturkoeffizient der Schallgeschwindigkeit

	v (m/sec)	T_k	beob. (m/sec Grad)	berech. (m/sec Grad)
Azeton	1190	235	−5,6	−5,55
Äthylalkohol	1168	243,1	−3,4	−4,84
Anilin	1638	425,65	−3,4	−4,04
Benzol	1324	288,6	−4,6	−4,94
Chlorbenzol	1285	359,6	−3,6	−3,80
Diäthyläther	1006	193,6	−5,7	−5,79
Essigsäure-isoamylester	1192	326,2	−4,2	−3,90
Essigsäure-methylester	1154,4	288,3	−3,8	−4,31
Heptan	1154	266,8	−4,2	−4,68
Octan	1192	296,2	−4,2	−4,33
Tetrachlor-kohlenstoff	920,6	283,2	−3,1	−3,53
Toluol	1305	320,6	−4,3	−4,35

Wie man aus dieser Tabelle ersieht, treten größere Abweichungen nur bei den (assoziierten) Äthylalkohol auf. Sonst halten sich die Abweichungen innerhalb der experimentellen Fehlergrenze.

Zwischen der Schallgeschwindigkeit und der adiabatischen Kompressibilität β_{ad} besteht bekanntlich folgender Zusammenhang

$$v = \sqrt{\frac{1}{\beta_{ad}\rho}}\,. \quad (7_{3}$$

Führt man den oben berechneten Wert für die Schallgeschwindigkeit ein, so erhält man für die adiabatische Kompressibilität in der Nähe des Schmelzpunktes

$$\beta_{ad} = \frac{1}{v^2\rho} = \frac{M^3}{2{,}06^2\,\alpha\,L^3\,\rho^3}\,. \quad (7_{3}$$

Aus der hier durchgeführten Art der Ableitung folgt, daß die Schallgeschwindigkeit das Primäre und die adiabatische Kompressibilität eine reine Rechengröße ist. Experimentell wird auch die adiabatische Kompressibilität im allgemeinen aus der Schallgeschwindigkeit bestimmt.

8. Die Wärmeleitung

Um einen Zusammenhang zwischen Wärmeleitung und Schallgeschwindigkeit zu finden, benutzten wir im wesentlichen die gleiche Vorstellung, die P. W. Bridgman[33]) zur Deutung der Wärmeleitung in einem kubischen Flüssigkeitsmodell benutzt hat.

Wir betrachten zunächst den eindimensionalen Fall. Längs einer Molekülreihe herrsche ein Temperaturgradient dT/dx. Die Energie eines Moleküls beträgt 3kT (Summe der kinetischen und potentiellen Energie). Die Energiedifferenz zwischen benachbarten Molekülen in Richtung des Temperaturgradienten ist damit $3k\frac{dT}{dx}r$. Diese Energiedifferenz pflanzt sich nun von Molekül zu Molekül mit Schallgeschwindigkeit fort. Um die Gesamtenergie zu bestimmen, die in der Zeiteinheit durch die Molekülreihe übertragen wird, betrachten wir eine Molekülreihe von der Länge v (v = Schallgeschwindigkeit). Die Zahl der Moleküle in dieser Reihe ist v/r. Die gesamte Energiedifferenz dieser Moleküle ist damit $3kr\frac{v}{r}\frac{dT}{dx}$. Diese Energie wandert gerade in einer Sekunde durch den Querschnitt. Bei einem flächenzentrisch-kubischen Gitter befinden sich nun r^{-2} Moleküle auf der Flächeneinheit. Damit wird die durch 1 cm² übertragene Energie E

$$E = 3\frac{kv}{r^2}\frac{dT}{dx} \quad (8$$

und nach Einführung des Molekulargewichtes und der Dichte folgt

$$E = 6\,k\,v\,\sqrt[3]{\left(\frac{\rho L}{4 M}\right)^2}\cdot\frac{dT}{dx}. \qquad (8_2)$$

Nach Definition des Wärmeleitungskoeffizienten λ ist die in der Zeiteinheit durch die Flächeneinheit übertragene Energie

$$E = \lambda\frac{dT}{dx}. \qquad (8_3)$$

Vergleicht man diese beiden Gleichungen, so erhält man für den Wärmeleitungskoeffizienten

$$\lambda = 6\,k\,a\,\sqrt[3]{\left(\frac{\rho L}{4 M}\right)^2}. \qquad (8_4)$$

Diese Gleichung ist mit der von P. W. Bridgman gefundenen bis auf den Proportionalitätsfaktor identisch.

In der folgenden Tabelle sind einige gemessene Werte[34]) den aus der Schallgeschwindigkeit berechneten gegenübergestellt.

Tabelle 3

Wärmeleitvermögen einiger Flüssigkeiten

	v (m/sec)	beob. (Kal/mh)	berech. (Kal/mh)	Δproz.
Anilin	1638	0,148	0,166	10,8
Äthyläther	1006	0,119	0,111	— 7,2
Äthylazetat	1187	0,125	0,130	3,8
Äthylenglykol	1721	0,224	0,242	8,3
Azeton	1203	0,155	0,144	— 7,6
Benzol	1324	0,132	0,135	2,2
Glycerin	1923	0,245	0,228	— 7,5
Methylazetat	1154	0,139	0,147	5,4
Nitrobenzol	1457	0,138	0,136	— 1,5
Toluol	1305	0,130	0,132	1,5
Tetrachlorkohlenstoff	928	0,093	0,092	— 1,1
Wasser	1497	0,515	0,450	14,5

Da es aus experimentellen Gründen schwer ist, die Wärmeleitfähigkeit genau zu bestimmen, und da dadurch diese Größe für eine Berechnung der Molekülkonstante α analog 7_{17} ausscheidet, sei auf deren Einführung in 8_4 über die Schallgeschwindigkeit verzichtet.

9. Eine Zustandsgleichung für reelle Gase und Flüssigkeiten

Ehe wir eine Zustandsgleichung aufstellen können, ist es erforderlich, die isochore Spannungsänderung, d. h. die Änderung des Druckes in Abhängigkeit von der Temperatur bei konstantem Volumen, zu untersuchen. Wir wollen uns hier auf die erste Näherung beschränken. Herrscht der äußere Druck p, so ist die äußere Kraft auf ein Molekül $K = r^2 p$. Diese Kraft ruft eine Verschiebung des Moleküls gegenüber seinem Nachbarn um die Strecke $\bar{x}$ hervor. Zwischen Kraft und Verschiebung besteht nach Gleichung 5_{12} in erster Näherung die Beziehung

$$K = pr^2 = -\frac{24}{\sqrt{2}}\frac{\alpha}{r^8}\bar{x}. \qquad (9_1)$$

Hieraus folgt

$$p = -\frac{24}{\sqrt{2}}\frac{\alpha}{r^9}\frac{\bar{x}}{r}. \qquad (9_2)$$

Die durch den äußeren Druck hervorgerufene Volumenänderung kann man durch eine Temperaturerhöhung wieder rückgängig machen. Die hierzu erforderliche Temperaturerhöhung ergibt sich aus Gleichung 7_{19}. Setzt man aus dieser Gleichung den Wert für $\bar{x}/r$ in Gleichung 9_2 ein, so erhält man

$$p = \frac{24}{\sqrt{2}}\frac{\alpha}{r^9}\frac{7}{72}\ln(1-\Theta) = \frac{7}{12}\frac{\alpha L^3}{V^3}\ln(1-\Theta). \qquad (9_3)$$

Durch Reihenentwicklung des logarithmischen Ausdrucks folgt näherungsweise:

$$p \approx \frac{7}{12}\frac{\alpha L^3}{V^3}\frac{T-T_0}{T_k-T_0}. \qquad (9_4)$$

Um eine Zustandsgleichung zu erhalten, gehen wir von einer bereits von Grüneisen[35]) für isotrope Festkörper benutzten Zustandsgleichung aus:

$$P + \frac{A}{v^m} = P_T + \frac{B}{v^n}. \qquad (9_5)$$

Dies ist, worauf besonders Eucken[18]) hinwies, die Bilanz der auf 1 cm² der Oberfläche wirkenden Kräfte.

$$\underbrace{\text{Äußerer Druck} + \text{Molekularanziehung}}_{\text{zusammendrückend}} = \underbrace{\text{Thermischer Druck} + \text{Abstoßungskräfte}}_{\text{auseinandertreibend}}$$

Um die Koeffizienten und Exponenten dieser Gleichung aus dem Flüssigkeitsmodell bestimmen zu können, wenden wir sie auf ein Molekül der Oberfläche an und beschränken uns zunächst auf tiefe Temperaturen, bei denen wir den thermischen Druck vernachlässigen können.

Die durch den äußeren Druck auf das Molekül ausgeübte Kraft muß mit den zwischenmolekularen Kräften im Gleichgewicht stehen. Wir müssen wieder die Wechselwirkung mit 4, schräg unter dem betrachteten Molekül liegenden anderen Molekülen berücksichtigen. Die anziehende Kraft dieser 4 Moleküle auf das Oberflächenmolekül ist

$$K_1 = -\frac{4}{\sqrt{2}}\frac{\alpha}{r^7} \qquad (9_6)$$

und die abstoßende Kraft

$$K_2 = \frac{4}{\sqrt{2}}\frac{\beta}{r^{13}}. \qquad (9_7)$$

Damit ergibt sich für den Gleichgewichtsfall

$$p = -\frac{4}{\sqrt{2}}\frac{\alpha}{r^9} + \frac{4}{\sqrt{2}}\frac{\beta}{r^{15}}. \qquad (9_8)$$

Für $p = 0$ geht diese Gleichung wieder in Gleichung 1_8 über. Führt man noch die molaren Größen ein, so erhält man nach den bereits mehrfach durchgeführten Umformungen

$$p = -\frac{\alpha L^3}{V^3} + \frac{1}{2}\frac{\beta L^5}{V^5}. \qquad (9_9)$$

Um diese Gleichung auf beliebige Temperaturen erweitern zu können, führen wir folgendes Gedankenexperiment aus. Wir bringen den Körper bei der Temperatur $T = T_0$ durch einen äußeren Druck auf das gewünschte Volumen und erwärmen dann bei konstantem Volumen bis zur gewünschten Temperatur. Die sich hierdurch ergebende Druckerhöhung ist durch Gleichung 9_3 bestimmt. Hinzu kommt noch der normale thermische Druck eines Gases, bedingt durch die Wechselwirkung der Moleküle mit der Gefäßwand. Damit ergibt sich schließlich folgende Zustandsgleichung

$$p = -\frac{\alpha L^3}{V^3} + \frac{1}{2}\frac{\beta L^5}{V^5} + \frac{7}{12}\frac{\alpha L^3}{V^3}\ln(1-\Theta) + \frac{RT}{V}. \qquad (9_{10})$$

Benutzt man für den thermischen Druck nur das 1. Glied der Reihenentwicklung (Gleichung 9_4), so folgt

$$p = -\frac{\alpha L^3}{V^3} + \frac{1}{2}\frac{\beta L^5}{V^5} + \frac{7}{12}\frac{\alpha L^3}{V^3}\frac{T - T_0}{T_k - T_0} + \frac{RT}{V} \qquad (9_{11})$$

oder

$$p = -\frac{\alpha L^3}{V^3}\left(1 + \frac{7}{12}\frac{T_0}{T_k - T_0}\right) + \frac{7}{12}\frac{\alpha L^3}{V^3}\frac{T}{T_k - T_0} + \frac{1}{2}\frac{\beta L^5}{V^5} + \frac{RT}{V}$$

$$= \frac{A}{V^3} + \frac{BT}{V^3} + \frac{C}{V^5} + \frac{RT}{V}. \qquad (9_{12})$$

In dieser Form ist die Gleichung praktisch identisch mit der von A. Eucken (l. c.) aufgestellten halbempirischen Zustandsgleichung

$$p' = -\frac{A'}{V^3} + \frac{C'}{V^6} + \frac{B'T}{V^3}. \qquad (9_{13})$$

Sie unterscheidet sich von dieser zunächst durch das Glied $\frac{RT}{V}$. Da A. Eucken nur den flüssigen Zustand betrachtet, kann dieses Glied vernachlässigt werden, da es proportional $1/V$ ist und bei kleinem Volumen praktisch keinen Beitrag neben den Gliedern, die proportional $1/V^3$ bzw. $1/V^5$ sind, liefert. Durch dieses Glied ist die hier entwickelte Zustandsgleichung auch noch für den Gaszustand brauchbar.

Ferner ist das Glied der abstoßenden Kräfte in der hier entwickelten Zustandsgleichung proportional $1/V^5$, während es in der halbempirischen Zustandsgleichung proportional $1/V^6$ ist. Hier gilt das bereits in der Einleitung gesagte. Die abstoßende Kraft läßt sich nicht exakt durch einen Potenzausdruck wiedergeben.

Auch quantitativ stimmen beide Zustandsgleichungen annähernd überein. Beim quantitativen Vergleich beider Gleichungen ist noch zu berücksichtigen, daß in Gleichung 9_{12} der Druck in dyn/cm², einzusetzen ist, während A. Eucken als Einheit des Druckes 1 at gewählt hat. Ferner ist in Gleichung 9_{12} V das Molvolumen, während A. Eucken als Einheit das Volumen eines cm³ beim Druck von 1 at und 0° C benutzt hat. Berücksichtigt man diese Umrechnung durch Multiplikation von A' und B' mit dem Faktor $980665\left(\frac{M}{\rho_{273}}\right)^3$, so erhält man z. B. für Schwefelkohlenstoff $A = 9500$ und für $B = 14{,}1$*. Eucken findet empirisch $A = 7920$ und $B = 13{,}8$.

Ein Vergleich der Koeffizienten C und C' ist nicht ohne Weiteres möglich. Es sei hier auf eine ins einzelne gehende Diskussion der Zustandsgleichung verzichtet, da sie sich ganz ähnlich wie die halbempirische Zustandsgleichung verhält, letztere aber für die praktische Rechnung bequemer ist, da in ihr das Volumen nur in der 3. und 6. Potenz vorkommt, und diese Gleichung deshalb durch eine einfache Substitution auf eine quadratische Gleichung zurückgeführt werden kann.

10. Der Parachor

Mit Hilfe der bisher gewonnenen Beziehungen ist es möglich, die physikalische Bedeutung des Parachors zu klären. Sudgen[86]) definiert als Parachor P

$$P = \frac{M}{\rho_F - \rho_G}\sigma^{\frac{1}{n}}. \qquad (10_1)$$

Hierbei ist ρ_F die Dichte der flüssigen und ρ_G die Dichte der gasförmigen Phase. Bei hinreichend tiefen Temperaturen, und auf diese wollen wir uns im folgenden beschränken, kann man die Dichte des Gases gegenüber der Dichte der Flüssigkeit vernachlässigen. n ist eine universelle Konstante

*) α wurde aus dem Ausdehnungskoeffizient bestimmt (s. Kap. 11).

und beträgt nach den ersten Untersuchungen für alle Flüssigkeiten 4. Spätere Untersuchungen, die von Sippel[37]) zusammengestellt wurden, haben als Mittelwert für diesen Exponenten $n = 3{,}8$ ergeben. Es zeigt sich nun, daß der Parachor in weiten Grenzen von der Temperatur unabhängig ist. Außerdem ist der Parachor eine additive Größe, d. h. man kann den Parachor für eine beliebige Flüssigkeit additiv aus einzelnen Atomdekrementen berechnen. Es hat nicht an Versuchen gefehlt, den Parachor mit anderen Größen in Zusammenhang zu bringen, und so die Additivität des Parachors zu deuten. Sudgen (l. c.) vermutet einen Zusammenhang mit dem kritischen Volumen. Eucken[12]) schloß auf Grund eigener Berechnungen, daß der Parachor dem Nullpunktsvolumen proportional ist und deshalb eine additive Größe sei. Im Gegensatz hierzu zeigte Lennard-Jones und J. Corner[38]) auf Grund von Dimensionsbetrachtungen und an Hand einiger Beispiele, daß der Parachor mit dem kritischen Volumen und der kritischen Temperatur zusammenhängt. Eine quantitative Deutung ist jedoch bisher noch nicht gelungen.

A. Die Temperaturabhängigkeit des Parachors

Es sei zunächst die Frage erörtert, wie n keit des Parachors untersucht. Wir vernachlässigen die Dichte des Gases gegenüber der der Flüssigkeit und führen das Molvolumen ein. Gleichung 10_1 geht damit über in

$$P = V \sigma^{\frac{1}{n}}. \qquad (10_2)$$

Es sei zunächst die Frage erörtert, wie n gewählt werden muß, damit Gleichung 10_2 möglichst weitgehend temperaturunabhängig wird. Da das Molvolumen mit wachsender Temperatur zunimmt, die Oberflächenspannung aber abnimmt, ist es zumindest in einem gewissen Temperaturbereich möglich, n so zu wählen, daß P nahezu temperaturunabhängig wird. Setzt man aus Gleichung 5_{23} den Wert für σ und aus Gleichung 5_{30} den Wert für V ein, so erhält man

$$P = \left[V_0 \left(1 - \frac{7}{24} \ln (1 - \Theta)\right)\right]^{1-\frac{2}{3n}} \cdot \left[K (T_k - T)\right]^{\frac{1}{n}} \qquad (10_3)$$

oder

$$P = K^{\frac{1}{n}} V_0^{1-\frac{2}{3n}} \cdot F(T). \qquad (10_4)$$

Es soll nun n so bestimmt werden, daß P für kleine Werte von T in erster Näherung temperaturunabhängig wird. Die beiden ersten Glieder sind konstant. Für F(T) erhält man durch Reihenentwicklung in 1. Näherung, falls man noch $T_0 = 0$ setzt,

$$F(T) \approx T_k \left(1 - \frac{1}{n} \frac{T}{T_k}\right)\left(1 + \frac{7}{24} \frac{T}{T_k}\right)^{1-\frac{2}{3n}}$$

$$\approx T_k \left(1 - \frac{1}{n} \frac{T}{T_k}\right)\left[1 + \left(1 - \frac{2}{3n}\right) \frac{7}{24} \frac{T}{T_k}\right] \qquad (10_5)$$

oder

$$F(T) \approx T_k \left\{1 + \left[-\frac{1}{n} + \left(1 - \frac{2}{3n}\right) \frac{7}{24}\right] \frac{T}{T_k}\right\}. \qquad (10_6)$$

Damit F(T) temperaturunabhängig ist, muß

$$\left[-\frac{1}{n} + \left(1 - \frac{2}{3n}\right)\right] \frac{7}{24} = 0$$

werden. Daraus folgt

$$\frac{1}{n} = \frac{7}{24} - \frac{7}{36n} \quad \text{oder} \quad n = \frac{43}{36} \cdot \frac{24}{7} = 4{,}095 \qquad (10_7)$$

Dieser Wert der 1. Näherung stimmt gut mit dem von Sudgen (l. c.) experimentell bestimmten Wert überein.

In Abb. 6 ist der Verlauf der Funktion $F(T)/F(T_0)$ für verschiedene Werte von n graphisch dargestellt. Infolge des eigenartigen Verlaufes dieser Funktion ist die Konstanz, auch in Temperaturgebieten weit oberhalb des Schmelzpunktes, noch sehr gut. Bei den bisherigen Betrachtungen wurde außerdem noch die Dichte des Gases, gegenüber der Dichte der Flüssigkeit, vernachlässigt. Dies ist bei hohen Temperaturen nicht mehr zulässig. Es ist prinzipiell möglich mit der oben abgeleiteten Zustandsgleichung, dies exakt zu berücksichtigen, doch ergeben sich dabei unübersichtliche Ausdrücke. Es sind deshalb in Abb. 6 noch einige auf Grund experimenteller Werte der Dichte des flüssigen und gasförmigen Benzols berechnete Werte für $F(T)/F(T_0)$ eingetragen. n wurde hierbei gleich 4 gewählt. Man sieht aus diesen Werten, daß durch die Berücksichtigung der Dichte des Gases die Funktion F(T) bis etwa zu einer reduzierten Temperatur $\Theta = 0{,}95$, also bis etwa 10° unterhalb des kritischen Punktes praktisch konstant ist.

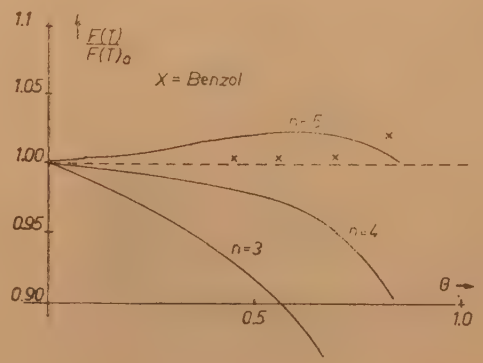


Abb. 6

B. Die Additivität des Parachors

Ehe die (annähernde) Additivität des Parachors gezeigt werden soll, möge die Ableitung einer von Lennard-Jones und Corner (l. c.) aus Dimensionsbetrachtungen gewonnenen Formel über den Zusammenhang zwischen Parachor, kritischem Volumen V_k und kritischer Temperatur wiedergegeben werden. Da F(T) annähernd konstant war, können wir dafür irgend einen speziellen Wert einsetzen. Am zweckmäßigsten ist es, die Schmelztemperatur zu wählen. Gleichung 10_4 geht damit über in

$$P = K^{\frac{1}{4}} V_0^{\frac{5}{6}} [T_k - T_0]^{\frac{1}{4}}. \qquad (10_9)$$

Das Verhältnis vom kritischen Volumen zum Nullpunktsvolumen ist, wie experimentelle Untersuchungen gezeigt haben, für viele Stoffe ungefähr konstant. Saslawsky[39]) hat für dieses Verhältnis im Mittel den Wert 3,1 gefunden. Daraus folgt $V_k = 3{,}1\, V_0$. Damit erhält man, falls man noch nach Gleichung 6_4 $T_0 = 0{,}475\, T_k$ setzt,

$$P = 0{,}412\, V_k^{\frac{5}{6}} T_k^{\frac{1}{4}}. \qquad (10_{10})$$

Zum gleichen Ausdruck kamen Lennard-Jones und Corner (l. c.) durch Dimensionsbetrachtungen. Für den Faktor geben diese Autoren auf Grund experimenteller Untersuchungen den Wert 0,410 an, in guter Übereinstimmung mit dem oben berechneten Wert. Nach diesen Untersuchungen gibt obige Formel am besten den Zusammenhang des Parachors mit anderen physikalischen Größen wieder.

Daß der Parachor eine annähernd additive Größe sein muß, kann man sofort aus Gleichung 10_9 erkennen. Der Wert des Parachors wird im wesentlichen bestimmt durch das Glied $V_0^{5/6}$. Die kritische und die Schmelztemperatur gehen nur mit der 4. Wurzel ein. Da nun die Differenz dieser beiden Temperaturen bei den meisten organischen Flüssigkeiten etwa 200 bis 300° beträgt, wird die 4. Wurzel hieraus annähernd konstant sein. Nun ist, wie im folgenden noch gezeigt werden soll, und wie es durch zahlreiche Experimente bestätigt ist, das Nullpunktsvolumen eine additive Größe. Dann gilt aber das Gleiche in einem gewissen Bereich für $V_0^{5/6}$.

Exakter läßt sich dies durch folgende Überlegung zeigen. Führt man in die Definitionsgleichung des Parachors (10_1) die molekularen Größen α und r nach Gleichung 2_4 bzw. 3_3 ein, so erhält man

$$P \sim r^3 \left(\frac{\alpha}{r^6}\right)^{\frac{1}{4}} = r\, \alpha^{\frac{1}{4}}. \qquad (10_{11})$$

Dies ist nun annähernd eine additive Größe, wenn man annimmt, daß einerseits das Molvolumen und anderseits $\sqrt{\alpha}$ additive Größen sind (Vgl. Kap. 11). In Abb. 7 ist nach dieser Gleichung der Parachor für die Glieder einer homologen Reihe graphisch dargestellt. n gibt hierbei die Zahl der Glieder der Kette an.

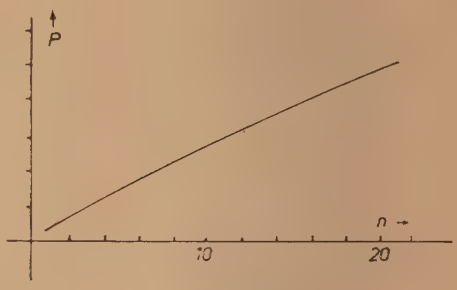


Abb. 7

Wie man aus dem Verlauf dieser Kurve sieht, läßt sich diese gut durch eine Gerade annähern. Die Abweichungen sind, wenn man sich auf 10 Glieder beschränkt, kleiner als 2%. Treten verschiedene Atome zu einem Molekül zusammen, so lassen sich keine allgemeinen Aussagen über die Additivität machen, jedoch zeigt die Berechnung einzelner Beispiele, daß sich in allen praktisch vorkommenden Fällen annähernde Additivität ergibt.

11. Die Additivität der Potentiale der zwischenmolekularen Kräfte und des Molvolumens

Für eine Vorherberechnung der Eigenschaften einer Flüssigkeit ist es noch erforderlich, das Potential der anziehenden und der abstoßenden Kräfte für beliebige Moleküle aus Atomdekrementen berechnen zu können.

A. Die anziehenden Kräfte

Auf Grund quantenmechanischer Rechnungen hat F. London[17]) gezeigt, daß das Potential der anziehenden zwischenmolekularen Kräfte eine additive Größe ist. Es ist dabei zu berücksichtigen, daß der von London benutzte Potentialbegriff nicht mit dem hier benutzten identisch ist. Während in dieser Arbeit mit Potential die Energie bezeichnet wurde, die nötig ist, um ein gleiches Molekül aus der Gleichgewichts-

lage ins Unendliche zu bringen, versteht F. London unter Potential die Arbeit, die erforderlich ist, um eine Einheitsgröße ins Unendliche zu bringen.

Am einfachsten erkennt man den Unterschied der Betrachtungen am analogen elektrischen Fall. Die Kraft zwischen zwei gleichen Punktladungen e ist

$$K = -\frac{e \cdot e}{r^2}. \qquad (11_1)$$

Die Arbeit, die nötig ist, um eine der beiden Ladungen ins Unendliche zu bringen, entsprechend dem hier benutzten Potentialbegriff, ist

$$\varphi = \frac{e^2}{r}. \qquad (11_2)$$

Es entspricht also e^2 der molekularen Größe α. In der Elektrostatik bezieht man das Potential im allgemeinen auf eine Einheitsladung. In diesem Fall ist das Potential

$$\varphi_R = \frac{e \cdot 1}{r}. \qquad (11_3)$$

Dies entspricht dem von F. London benutzten Potentialbegriff. Um Verwechslungen zu vermeiden, sei φ_R im folgenden „reduziertes Potential" genannt.

Beträgt die Ladung jeder Punktladung $n \cdot e$ so ist das „reduzierte Potential"

$$\varphi_R = \frac{n \cdot e}{r} \qquad (11_4)$$

und das Potential

$$\varphi = \frac{(n \cdot e)^2}{r}. \qquad (11_5)$$

Während also das reduzierte Potential eine additive Größe ist, gilt dies nicht für das „Potential". Es ist aber e eine additive Größe. Dem entspricht in der molekularphysikalischen Theorie die Größe $\sqrt{\alpha}$. Also ist $\sqrt{\alpha}$ eine additive Größe.

Treten i verschiedene Atome mit den Atomkonstanten α_i zu einem Molekül zusammen, so ergibt sich für die Molekülkonstante $\sqrt{\alpha}$

$$\sqrt{\alpha} = \Sigma_i \sqrt{\alpha_i}. \qquad (11_6)$$

Daraus folgt, daß es möglich ist, für einzelne Atome oder Atomgruppen, die Atomkonstanten zu berechnen, aus denen man einfach durch Addition die Molekülkonstanten für beliebige Moleküle berechnen kann.

Die in der folgenden Tabelle wiedergegebenen Dekremente wurden folgendermaßen bestimmt. Zunächst wurden die Molekülkonstanten für zahlreiche organische Stoffe nach Gleichung 5_{12} aus experimentell bestimmten Werten der Dichte und des Ausdehnungskoeffizienten berechnet. Diese Werte wurden dem Taschenbuch für Chemiker und Physiker[23]) entnommen. Der Zusammenhang zwischen Molekülkonstante und Ausdehnungskoeffizient wurde zugrunde gelegt, da zahlreiche Werte des Ausdehnungskoeffizienten genau bekannt sind, und da in Gleichung 5_{12} nur die Dichte und der Ausdehnungskoeffizient bei der Zimmertemperatur eingeht, während bei den anderen in Frage kommenden Gleichungen erst eine Reduktion auf den absoluten Nullpunkt oder den Schmelzpunkt erforderlich wäre. (Näheres hierüber im nächsten Abschnitt.) Durch diese Reduktion ergeben sich jedoch weitere Fehlerquellen, insbesondere, da in die reduzierte Temperatur die kritische Temperatur eingeht und diese nur bei wenigen Stoffen genau bekannt ist.

Zunächst wurden für die homologen Reihen der Paraffine, Ester, Säuren und Alkohole die Zunahme der Molekülkonstanten $\sqrt{\alpha}$ für jede CH_2-Gruppe bestimmt. Als Mittelwert ergab sich $2{,}67 \cdot 10^{-29}$ [$g^{1/2} cm^{-4} sec^{-1}$]. Dann wurden Verbindungen mit einem substituierten Halogen-Atom mit den entsprechenden Paraffinen usw. verglichen. Hieraus ergaben sich die Atomkonstanten für die einzelnen Halogene. Entsprechende Rechnungen über das Benzol und seine Derivate ergaben weitere Werte für die Halogene und einige andere Radikale. Die hier mitgeteilten Werte stellen hieraus Mittelwerte dar.

Tabelle 3

Die Atomkonstanten $\sqrt{\alpha}$ $g^{\frac{1}{2}}$ $cm^{-4} sec^{-1}$
(Alle Werte sind mit 10^{-29} zu multiplizieren)

F	(0,4)	CH, CH_2 bzw. CH_3	2,67
Cl	2,50	Benzolring	12,08
Br	3,70	O_2 in Estern	1,60
J	5,4	OOH in Säuren	2,60
NO_2	4,00	OH in Alkoholen	2,85
NH_2	2,20	Doppelbindung	(– 0,66)
CN	3,35		
O	1,05		

Die eingeklammerten Werte sind noch unsicher, da nicht genügend experimentelle Daten zur Verfügung standen.

In der folgenden Tabelle sind einige der experimentell bestimmten Molekülkonstanten $\sqrt{\alpha_{ex}}$ den berechneten Molekülkonstanten $\sqrt{\alpha_{th}}$ gegenübergestellt.

Tabelle 4

Berechnete und experimentell bestimmte Molekülkonstanten
(Alle Werte sind mit 10^{-29} zu multiplizieren)

	$\sqrt{\alpha_{ex}}$	$\sqrt{\alpha_{th}}$		$\sqrt{\alpha_{ex}}$	$\sqrt{\alpha_{th}}$
Azeton	8,79	8,40	Essigsäure-iso-amylester	20,00	20,29
Azetonitril	6,38	6,02	Fluorbenzol	12,45	12,48
Adipinsäurediäthylester	29,50	29,90	Heptylsäure	21,20	21,29
Äthylalkohol	7,97	8,19	Hexan	16,00	16,02
Äthylbenzol	17,85	17,42	Jodbenzol	17,50	17,48
Äthylbromid	8,97	9,04	Malonsäurediäthylester	21,60	21,29
Äthylenbromid	13,15	12,74	Methylalkohol	5,30	5,52
Äthylenchlorid	10,40	10,34	Methylanilin	17,20	16,95
Äthylenglykol	9,95	11,04	Methylenbromid	9,78	10,07
Äthyljodid	10,65	10,74	Methylenchlorid	7,75	7,67
Ameisensäure	5,35	5,27	Methyljodid	8,00	8,07
Ameisensäureäthylester	9,68	9,61	Nitrobenzol	16,05	16,08
Ameisensäuremethylester	7,90	6,94	Nitromethan	7,05	6,67
Amylalkohol	16,55	16,20	o-Nitrotoluol	18,30	18,75
i-Amylalkohol	16,10	16,20	m-Nitrotoluol	18,75	18,75
Anilin	14,20	14,28	n-Oktan	21,80	21,36
Anisol	15,80	15,80	Oktylalkohol	24,90	24,21
Benzol	12,35	12,08	Pentan	13,00	13,35
Brombenzol	15,65	15,78	i-Pentan	13,35	13,35
Bromoform	13,10	13,77	Propionitril	8,73	8,69
Buttersäure	12,85	13,28	Propionsäure	10,22	10,61
Buttersäureäthylester	17,30	17,62	Propionsäureäthylester	14,55	14,55
i-Butylalkohol	13,55	13,49	Propylalkohol	10,80	10,86
Butyljodid	16,00	16,08	i-Propylalkohol	10,61	10,86
Caprinsäureäthylester	33,9	33,64	Propylbenzol	20,22	20,09
Cetyljodid	49,9	48,12	Propylbromid	11,62	11,71
Chlorbenzol	14,65	14,58	Propyljodid	13,30	13,41
Chloroform	10,15	10,17	Tetrachlorkohlenstoff	12,42	12,67
o-Chlortoluol	17,70	17,25	o-Toluidin	16,72	16,95
Diäthyläther	11,58	11,73	m-Toluidin	17,10	16,95
Dimethylanilin	19,60	19,62	Toluol	14,41	14,75
Essigsäure	7,92	7,94	Valeriansäure	16,00	15,95
Essigsäureäthylester	11,85	12,28	o-Xylol	17,35	17,42

Wie man aus dieser Tabelle ersieht, stimmen die aus den Dekrementen berechneten Werte der Molekülkonstanten im allgemeinen gut mit den aus dem Ausdehnungskoeffizienten berechneten überein.

In den hier berechneten 67 Fällen ist die Abweichung

in 17 Fällen $< 1/2\%$
in 14 Fällen $1/2$—1%
in 12 Fällen 1—2%
in 12 Fällen 2—3%
in 5 Fällen 3—4%
in 7 Fällen $> 5\%$

Dabei muß man berücksichtigen, daß die Genauigkeit der experimentell bestimmten Ausdehnungskoeffizienten, insbesondere wegen der unzureichenden Reinheit der Substanzen, recht unterschiedlich ist. Aus diesem Grund ist es auch nicht möglich, aus Abweichungen der berechneten Werte irgendwelche Schlüsse auf den Feinbau der Moleküle zu ziehen.

B. Die abstoßenden Kräfte

Über die Additivität der Potentiale der abstoßenden Kräfte liegen keine theoretischen Untersuchungen vor. Durch folgende Überlegung ist es jedoch möglich, gewisse empirische Aussagen zu machen.

Es ist eine bekannte Tatsache[40]), daß sich das Molvolumen vieler Stoffe am absoluten Nullpunkt oder bei korrespondierenden Temperaturen ungefähr additiv verhält. Betrachtet man nun ein hypothetisches Molekül, das aus n gleichen Atomen besteht

so ist dessen Volumen $n r_0^3$ und dessen Molekülkonstante $(n\sqrt{\alpha})^2$.
Aus Gleichung 1_3 folgt

$$\alpha \cdot r_0^6 = \beta$$

Dies gibt für das hier betrachtete Molekül, wenn man zunächst offen läßt, welche Potenz von β eine additive Größe ist,

$$(n\sqrt{\alpha})^x (n r_0^3)^x = (n \sqrt[x]{\beta})^x.$$

Hieraus ersieht man, daß diese Gleichung für $x = 4$ erfüllt ist. Es ist also $\sqrt[4]{\beta}$ eine additive Größe, also ist

$$\sqrt[4]{\beta} = \Sigma_i \sqrt[4]{\beta_i}. \qquad (11_7)$$

Treten verschiedene Atome zu einem Molekül zusammen, so ergibt sich keine exakte Additivität der Atomvolumina mehr. Die Abweichungen halten sich jedoch in engen Grenzen. Allgemeine Aussagen lassen sich über die Größe der Abweichungen nicht machen, sondern man muß diese von Fall zu Fall berechnen.

In der folgenden Tabelle sind für die Ester der Ameisensäure die Werte für $\sqrt[4]{\beta}$ berechnet. Aus Gleichung 1_3 erhält man mit Gleichung 2_4

$$\sqrt{\beta} = \frac{\sqrt{2}}{L} \frac{M}{\rho_0} \sqrt{\alpha}. \qquad (11_8)$$

Die Dichte am Schmelzpunkt wurde nach Gleichung 5_{30} berechnet, und zwar wurde hierbei der theoretische Schmelzpunkt zugrunde gelegt, da dieser unmittelbar mit den zwischenmolekularen Kräften zusammenhängt, während der tatsächliche Schmelzpunkt mit durch die Form der Moleküle bedingt ist.

Tabelle 5

Molvolumen und Molekülkonstanten $\sqrt[4]{\beta}$ einiger Ester

	$\sqrt[4]{\beta} \cdot 10^{27}$	$\Delta\sqrt[4]{\beta}$	MV_0	ΔMV_0
Ameisensäuremethylester	95,91	33,71	57,76	18,44
Ameisensäureäthylester	129,62	33,39	76,20	18,09
Ameisensäurepropylester	163,01	34,00	94,29	18,86
Ameisensäurebutylester	197,01	32,89	113,15	17,58
Ameisensäureamylester	229,90		130,73	

Wie man aus dieser Tabelle ersieht, ist die Differenz zweier aufeinanderfolgender Werte von $\sqrt[4]{\beta}$ fast konstant. Die Additivität der Molvolumina ist nicht in dem Maße erfüllt.

Zusammenfassend kann man sagen, daß die beiden Größen α und β das Primäre sind, während sich hieraus das Molvolumen sekundär ergibt. Die Additivität der Molvolumina ist also kein geometrisches, sondern ein dynamisches Problem. Dies scheint auch auf Grund der heutigen Vorstellungen vom Aufbau der Atome und Moleküle und deren Elektronenhüllen viel näher liegend als die geometrische Auffassung, die die Atome und Moleküle als starre Körper mit definierten Begrenzungsflächen behandelt.

12. Vergleich der Theorie mit experimentellen Ergebnissen

Es bleibt nun noch die Aufgabe zu prüfen, inwieweit die hier aufgestellten Formeln mit den experimentellen Ergebnissen übereinstimmen. Am einfachsten ist es, wenn man aus den verschiedenen experimentell bestimmten Daten die Molekülkonstante berechnet und die so gewonnenen Werte miteinander vergleicht.

Folgende Möglichkeiten bestehen hierfür:

1. Aus der Oberflächenspannung nach Gleichung 3_4

$$\sigma = \frac{\alpha}{3} \sqrt[3]{\left(\frac{1}{4}\right)^2} \left(\rho \frac{L}{M}\right)^{\frac{8}{3}}.$$

2. Aus dem Dampfdruck nach Gleichung 4_6

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = -\frac{\alpha}{2k} \left(\frac{\rho_A \cdot L}{M}\right)^2 \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right).$$

3. Aus dem kubischen Ausdehnungskoeffizienten nach Gleichung 5_{16}

$$\varepsilon = \frac{21}{4} \frac{k M^2}{\alpha \rho^2 L^2}.$$

4. Aus der kritischen Temperatur nach Gleichung 5_{20}, falls man als 2. Bezugstemperatur den theoretischen Schmelzpunkt wählt,

$$\frac{\alpha}{3 r_e^6} 3k (T_k - T_e).$$

5. Aus der Ultraschallgeschwindigkeit nach Gleichung 7_{17}

$$v = 2{,}060 \sqrt{\frac{\alpha L}{M}} \left(\frac{\rho_e L}{M}\right).$$

6. Aus den Dekrementen der Tabelle 3.

Löst man diese Gleichungen nach $\sqrt{\alpha}$ auf und führt die Zahlenwerte für die Konstanten ein, so erhält man:

$$\sqrt{\alpha} = 5{,}4057 \cdot 10^{-32} \left(\frac{M}{\rho}\right)^{\frac{4}{3}} \sqrt{\sigma} \qquad \text{I}$$

$$\sqrt{\alpha} = 4{,}1868 \cdot 10^{-32} \sqrt{\frac{T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} \lg \frac{p_1}{p_2}} \cdot \frac{M}{\rho_A} \qquad \text{II}$$

$$\sqrt{\alpha} = 4{,}5221 \cdot 10^{-32} \frac{1}{\sqrt{\varepsilon}} \left(\frac{M}{\rho}\right) \qquad \text{III}$$

$$\sqrt{\alpha} = 8{,}2775 \cdot 10^{-32} \frac{M}{\rho_e} \sqrt{T_k - T_e} \qquad \text{IV}$$

$$\sqrt{\alpha} = 1{,}0391 \cdot 10^{-36} v_e \frac{M^{3/2}}{\rho_e}. \qquad \text{V}$$

Zu Gleichung II ist noch folgendes zu bemerken. Da diese Gleichung bei tiefen Temperaturen am besten gilt, wurden für T_1 und T_2 die Temperaturen gewählt, bei denen der Dampfdruck 10 bzw. 100 Torr beträgt. Die Dichte am absoluten Nullpunkt wurde nach Gleichung 5_{26} extrapoliert. In Gleichung IV und V gehen die Dichten und die Schallgeschwindigkeit am Schmelzpunkt ein. Da für diese Größen die zwischenmolekularen Kräfte — und nicht der durch die Form der Moleküle bedingte tatsächliche Schmelzpunkt — maßgebend sind, wurde hierfür jeweils der theoretische Schmelzpunkt als Bezugspunkt gewählt und die Dichte nach Gleichung 5_{30} und die Schallgeschwindigkeit nach Gleichung 7_{29} extrapoliert, wobei $T_0 = T_e$ gesetzt wurde.

Die zur Berechnung der Molekülkonstanten erforderlichen experimentellen Daten wurden dem Taschenbuch für Chemiker und Physiker[23]) entnommen. In der folgenden Tabelle sind die Molekülkonstanten für einige organische Substanzen zusammengestellt. Es wurden diejenigen Stoffe ausgewählt, bei denen die kritische Temperatur bekannt ist, da diese Temperatur in Gleichung IV unmittelbar eingeht und in Gleichung II, IV und V wegen der Reduktion der Dichte und der Schallgeschwindigkeit auf den absoluten Nullpunkt bzw. Schmelzpunkt bekannt sein muß. In Spalte VI sind die aus den Dekrementen der Tabelle 3 berechneten Werte eingetragen.

Sieht man von den Alkoholen und Säuren ab, bei denen die Verhältnisse durch die Assoziation komplizierter sind, so ist die Übereinstimmung der nach verschiedenen Methoden berechneten Werte gut. Es ist hierbei vor allem zu berücksichtigen, daß in den hier benutzten Formeln keine empirische Faktoren eingehen. Nur die Werte die aus dem Dampfdruck berechnet sind fallen etwas aus dem Rahmen, und zwar sind diese Werte im Durchschnitt etwa 15% größer als die nach anderen Methoden berechneten. Dies ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß die anziehenden Kräfte in größeren Abständen schneller als mit der 6. Potenz des Abstandes abnehmen. Dies geht z. B. aus Tabelle 1 hervor. (Vgl. die Verdampfungswärme bei 20° und 30°).

Es läßt sich schwer entscheiden, inwieweit die Abweichungen auf die Fehler der benutzten experimentellen Werte oder auf Vernachlässigungen in den hier durchgeführten Rechnungen zurückzuführen sind. Über die Fehler der experimentellen Werte lassen sich keine genauen Angaben machen. Zwar sind die eigentlichen Messungen oft sehr genau durchgeführt, jedoch zeigt es sich, daß die benutzten Substanzen oft nicht rein genug sind, so daß Abweichungen zwischen den Ergebnissen verschiedener Autoren auftreten, die weit über die physikalische Fehlergrenze hinausgehen. Daß derartige Fehler für die Abweichungen der nach verschiedenen Methoden berechneten

Tabelle 6

Molekülkonstante $\sqrt{\alpha}$

(Sämtliche Werte sind mit 10^{-29} zu multiplizieren)

	I	II	III	IV	V	VI
Azeton	8,10	10,20	8,79	8,80	7,82	8,40
Azetonnitril			6,38	6,88	4,85	6,02
Äthylalkohol	5,77	9,20	7,97	6,92	5,33	8,19
Äthylbromid			8,97	8,75	8,18	9,04
Ameisensäure-äthylester	9,10		9,68	9,75	10,3	9,61
Ameisensäure-methylester	6,52		7,90	7,15		6,94
Anilin	14,60	17,10	14,20	14,30	14,20	14,28
Anisol		18,35	15,80	15,50		15,80
Benzol	11,56	13,75	12,35	12,50	11,45	12,08
Brombenzol	16,30	17,90	15,65	15,70	15,20	15,78
Buttersäure	11,60	16,90	12,85	13,55		13,28
Buttersäure-äthylester	18,10		17,30	17,40	18,25	17,62
Chlorbenzol	14,82	16,40	14,65		14,25	14,58
Diäthyläther	10,70	13,40	11,58	11,40	11,18	11,73

	I	II	III	IV	V	
Dymethylanilin	20,90	23,40	19,60	19,80		1
Essigsäure	6,25	9,25	7,92	8,35		
Essigsäure-äthylester	11,90	14,45	11,85	12,20	11,75	1
Fluorbenzol		13,92	12,45	12,55		1
Hexan	15,75	18,30	16,00	15,65	16,30	1
Jodbenzol	18,70	20,10	17,50	17,40		1
Methylalkohol	3,57	6,24	5,30	4,86	2,99	
Pentan		14,82	13,00	12,70	12,35	1
Propionitril			8,73	8,75		
Propionsäure	8,80	13,10	10,22	11,70		1
Propionsäure-äthylester	14,95	17,75	14,55	14,90		1
Propylalkohol	8,30	12,55	10,80	9,05	8,19	1
Pyridin	11,15	12,68	10,84	14,40	10,70	
Tetrachlor-kohlenstoff	12,60	13,95	12,42	12,95	12,45	1

Molekülkonstanten maßgebend sind, ersieht man daraus, daß bei Stoffen, deren Reindarstellung leicht möglich ist, die Streuung der Werte kleiner ist, als bei anderen Stoffen. (Vgl. etwa Anilin, Benzol, Brombenzol, Chlorbenzol, Diäthyläther, Essigsäureäthylester, Hexan, Jodbenzol, Pentan, Pyridin, Tetrachlorkohlenstoff). Bei diesen Substanzen sind, wenn man von dem aus dem Dampfdruck berechneten Wert absieht, die Abweichungen vom Mittelwert der nach verschiedenen Methoden berechneten Molekülkonstanten kleiner als $\pm$ 4%.

Für die Vorherberechnung der Eigenschaften der Flüssigkeiten dürfte es zweckmäßig sein, die Konstanten der Gleichungen I—V geringfügig abzuändern. Daß dieses Verfahren erfolgversprechend ist, ersieht man daraus, daß kleine systematische Abweichungen bei den nach verschiedenen Methoden berechneten Werten auftreten. Es sind die nach Gleichung V berechneten Werte am kleinsten und wachsen dann in der Reihenfolge III, I, IV, II an (Vergleiche etwa Benzol, Essigsäureäthylester, Propionsäureäthylester, Pyridin und Tetrachlorkohlenstoff.) Die Durchführung dieser Rechnungen würde jedoch zunächst eine kritische Sichtung des sehr umfangreichen experimentellen Materials voraussetzen und damit über den Rahmen dieser Arbeit hinausgehen.

Mit Hilfe der hier gewonnenen Gleichungen ist es ferner möglich, Beziehungen zwischen den verschiedenen hier berücksichtigten physikalischen Größen aufzustellen, indem man die Gleichungen I—V gleichsetzt und dann nach einer darin vorkommenden Größe auflöst. Es wäre somit möglich, die zahlreichen empirisch aufgestellten Regeln über die Zusammenhänge zwischen den verschiedenen Größen in gewissem Grade von einem einheitlichen Gesichtspunkt zu deuten und zwar mit einem recht einfachen Modell, falls man eben von typisch kooperativen Phänomenen und Eigenschaften, in denen das innere Feld eine wichtige Rolle spielt, zunächst absieht. Eine umfassende Zusammenstellung derartiger empirischer Regeln hat Kremann[41]) gegeben. Da eine derartige Berechnung keine neuen Ergebnisse liefern kann, sei auf deren Durchführung verzichtet.

Zusammenfassung

Ausgehend von folgenden im einzelnen begründeten Voraussetzungen: 1. Die Moleküle sind in einer Flüssigkeit ähnlich gelagert wie die Atome in einem flächenzentrisch-kubischen Gitter. 2. Zwischen den Molekülen wirken anziehende Kräfte, deren Potential mit der 6. Potenz des Abstandes abnimmt. 3. Zwischen den Molekülen wirken abstoßende Kräfte, deren Potential mit der 12. Potenz des Abstandes abnimmt, werden aus energetischen Betrachtungen Gleichungen für die Oberflächenspannung und die Verdampfungswärme und deren Temperaturabhängigkeit abgeleitet.

Die Flüssigkeitsmoleküle führen infolge der Wärmebewegung um ihre Gleichgewichtslagen anharmonische Schwingungen aus. Es ergibt sich so die Wärmeausdehnung der Flüssigkeiten. Die quantitative Durchrechnung führt, unter Einführung der aus dem Energiesatz abgeleiteten Eötvosschen Regel, zu einer Zustandsgleichung für niedrige Drucke. Diese Zustandsgleichung gibt oft das Verhalten der Flüssigkeiten im gesamten Existenzbereich bis etwa 10^0 unterhalb des kritischen Punktes gut wieder. Einfache Betrachtungen über die Stabilität des Flüssigkeitsmodells führen zu Aussagen über das Verhältnis der Schmelztemperatur zur kritischen Temperatur und über das Verhältnis des Volumens am absoluten Nullpunkt zum Volumen am Schmelzpunkt.

Betrachtungen über die Ausbreitung einer ebenen Schallwelle führen zu einem Ausdruck für die Schallgeschwindigkeit. Unter Berücksichtigung der 2. Näherung der zwischenmolekularen Kräfte läßt sich, wie auch an Beispielen gezeigt wird, die Temperaturabhängigkeit der Schallgeschwindigkeit richtig wiedergeben. Aus energetischen Betrachtungen wird mittels der Schallgeschwindigkeit eine Beziehung für die Wärmeleitfähigkeit abgeleitet und an einigen Beispielen geprüft.

Eine Erweiterung der obigen Zustandsgleichung für endliche Drucke führt zu einer Zustandsgleichung für reelle Gase und Flüssigkeiten, die praktisch identisch ist mit einer von A. Eucken aufgestellten halbempirischen Zustandsgleichung.

Mit Hilfe der hier gewonnenen Beziehungen ist es möglich, die physikalische Bedeutung des Parachors zu klären.

Schließlich führen theoretische und empirische Betrachtungen zu Aussagen über die Additivität der Potentiale der zwischenmolekularen Kräfte, und es ist möglich, die Potentiale der zwischenmolekularen Kräfte aus Atomdekrementen zu berechnen. Insbesondere zeigt es sich, daß das Molvolumen durch das Verhältnis der anziehenden und abstoßenden Kräfte bedingt ist, und

daß die Additivität der Molvolumina kein geometrisches sondern ein dynamisches Problem ist.

Zum Schluß werden die gewonnenen Ergebnisse mit experimentellen Werten verglichen und in guter Übereinstimmung mit diesen gefunden.

Herrn Prof. Dr. B. Kockel danke ich für eine kritische Durchsicht des Manuskripts.

Literaturverzeichnis

[1]) van der Waals, Over de Continuiteit von den Gas- en Vloeistoftoestand (Leiden 1881).
[2]) Otto, Handbuch der Experimentalphysik VIII/2 (Leipzig 1929), S. 224.
[3]) L. Boltzmann, Vorlesungen über kinetische Gastheorie, Bd. I (Leipzig 1898).
[4]) Mie, Ann. d. Phys. **11**, 657 (1903).
[5]) P. Debye, Z. Elektrochem. **54**, 174 (1939).
[6]) A. Eucken, Lehrbuch der Chemischen Physik, Bd. II/2 (Leipzig 1944), S. 837.
[7]) A. Eucken u. F. Hauck, Z. physikal. Chem. A. **134**, 161 (1928).
[8]) L. Brillouin, Ann. Physique **17**, 88 (1922).
[9]) E. Groß, Naturwiss. **18**, 718 (1930); Nature **126**, 201, 400, 603 (1930); K. Birus, Phys. Z. **39**, 80 (1938); W. Ramm, Phys. Z. **39**, 756 (1938).
[10]) J. Lennard-Jones u. A. Devonshire, Proc. Roy. Soc. London (A) **163**, 53 (1937); desgl. **165**, 1 (1938).
[11]) J. Lennard-Jones u. A. Devonshire, Proc. Roy. Soc. London (A) **169**, 317 (1938); desgl. **170**, 464 (1939).
[12]) A. Eucken, Nachr. d. Ges. f. Naturforsch. (Göttingen 1933), S. 340.
[13]) A. Eucken, Forsch.-Gebiete d. Ingenieurwesen A **12**, 113 (1941).
[14]) W. O. Smith, P. D. Foote u. P. F. Busang, Phys. Rev. **34**, 1271 (1929).
[15]) K. Wirtz, Z. Naturforsch. **3a**, 672 (1948).
[16]) E. N. da C. Andrade, Philos. Mag. (VII **17**, 497 (193).
[17]) a) R. Eisenschitz u. F. London, Z Phys. **60**, 491 (1930); b) F. London, Z. phys Chem. B. **11**, 222 (1931).
[18]) F. London, Trans. Faraday Soc. **33**, 8 (1937)
[19]) F. Hennig, Wärmetechnische Richtwert (Berlin 1938), S. 93.
[20]) R. Grafe, Nova Acta Leopoldina, Bd. 12 Nr. 81, 141 (1941).
[21]) J. D. v. d. Waals jr., Handbuch der Phys. (Leipzig 1929), S. 168.
[22]) Bauer, Magat u. Surdin, Trans. Fara day Soc. **33**, 81 (1937).
[23]) D'Ans-Lax, Taschenbuch für Chemike und Physiker (Berlin 1943).
[24]) K. Schäfer, Z. Elektrochem. **52**, 245 (1948)
[25]) W. Herz, Z. anorg. Chem. **94** (1916); Z Elektrochem. **24**, 48 (1918).
[26]) K. Clusius u. K. Weigand, Z. phys. Chem B. **42**, 111 (1939).
[27]) W. Herz, Z. Elektrochem. **25**, 145, 21 (1919); **28**, 166 (1922).
[28]) M. Born u. Kármán, Phys. Z. **13**, 29 (1912).
[29]) R. Rao, Proc. Ind. Acad. Sci. (A) **8**, 12 (1938); **9**, 422 (1939).
[30]) W. Schaaffs, Z. phys. Chem. **194**, 28, 39 66, 170 (1944).
[31]) M. Born, Dynamik des Kristallgitters, 2 Aufl. (Leipzig 1923), S. 667.
[32]) R. Rao, Current Sci. **8**, 510 (1939).
[33]) P. W. Bridgeman, Proc. Amer. Acad. **59** 141 (1923).
[34]) F. Hennig, Wärmetechnische Richtwert (Berlin 1938) S. 81.
[35]) E. Grüneisen, Ann. d. Phys. (4) **39**, 25 (1912).
[36]) S. Sudgen, J. Chem. Soc. (London) **125** 1177 (1924).
[37]) A. Sippel, Z. angew. Chem. **42**, 849 (1929)
[38]) J. Lennard-Jones u. Corner, Trans Faraday Soc. **36**, 1156 (1940).
[39]) Saslawsky, Z. phys. Chem. **109**, 11 (1924) **113**, 111 (1925).
[40]) Biltz, W. Fischer u. Wünnenberg Z. phys. Chem. A **151**, 13 (1930); Z. Elektrochem **36**, 815 (1930).
[41]) R. Kremann, Mechanische Eigenschafte der flüssigen Stoffe (Leipzig 1928).

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Universität Halle-Wittenberg

Beobachtungen über die mechanischen Eigenschaften von Perlon

Von G. Metzger und F. Sauerwald

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 23. Februar 1950)

1. Untersuchung des Fließvorganges beim Verstrecken von Perlon[1])

Betrachten wir makroskopisch den Verstreckungsvorgang an Fasern aus Polyamiden, so zeigt sich, daß dieser für gewöhnlich unter Ausbildung von typischen Einschnürungsstellen beginnt, die bei weiterer Dehnung an Länge zunehmen. Die zwischen den einzelnen Einschnürungsstellen liegenden Abschnitte sind vollständig verstreckt. Teilweise Verstreckung, d. h. also eine unvollständige Dehnung über die ganze Fadenlänge, tritt nicht auf, wir haben entweder völlig verstreckte oder unverstreckte

[1]) Vgl. F. Sauerwald u. G. Metzger, Die Naturwiss. **1948**, 190.

Bereiche[2]). Die Deformation führt zu einer starken Verfestigung des Materials.

Diese für alle Polyamide charakteristischen deformationsmechanischen Eigenschaften konnten von Broser, Goldstein und Krüger[3]) auf Grund der allgemeinen Vorstellung über die plastische Verformung von Einkristallen und von Mizellarnetzen gut erklärt werden. Experimentelle Untersuchungen, die der Lösung dieses Problems dienen könnten, liegen bisher nur wenig vor. Von Brill[4]) wurde der Verstreckungsvorgang mit Hilfe der Röntgenanalyse untersucht, und dies führte zur Erkenntnis über seinen Verlauf in atomaren Dimensionen. Wie von Broser, Goldstein und Krüger bereits ausgesprochen, dürfte aber vor allem auch die physikalische Analyse des makroskopischen Dehnungsvorganges zu weiteren Ergebnissen führen.

Uns interessierte nun die Frage, inwieweit sich die bei der Verstreckung erfolgende Deformation gleichmäßig über den Querschnitt verteilt oder nicht. Zur Lösung dieses Problems müssen wir in der Lage sein, die verschiedenen Zonen des Querschnittes einer Faser messender Beobachtung zu unterziehen. Wie bereits beschrieben wurde[1]), wurde eine Möglichkeit hierzu auf dem Weg gefunden, daß innerhalb der Faser gefärbte, konachsiale, der Faserachse parallel liegende, annähernd zylindrische Flächen erzeugt wurden, die sich dann im Querschnitt der Faser als konzentrische Ringe zeigen.

Zur Herstellung dieser in verschiedenen Zonen gefärbten Fasern wurden ein Hohlzylinder aus Perlon von etwa 25mm Außendurchmesser und 18mm Innendurchmesser, ein Hohlzylinder von 17 mm Außendurchmesser und 14 mm Innendurchmesser und ein Vollzylinder von 13 mm Durchmesser ineinandergesetzt und in die beiden zwischen den 3 Zylindern bestehenden Hohlräume eine etwa 1 mm starke grüne Perlonfolie eingelegt. Dieser Block wurde in eine Spinndüse, deren unterer, nicht zylindrischer Teil bereits mit geschmolzenem Perlon ausgefüllt war, so eingesetzt, daß zwischen Perlonschmelze und Block kein Zwischenraum entstand und darauf vorsichtig in Stickstoffatmosphäre geschmolzen. Will man möglichst gleichmäßig versponnene Perlonfäden erhalten, so dürfen bekanntlich die Temperaturschwankungen in der Schmelze während des Spinnens nicht zu groß sein. Aus diesem Grunde wurde ein Ofen aus einem doppelwandigen Eisenzylinder hergestellt, zwischen dessen beiden Wänden sich eine Schmelze aus 8 Teilen KNO_3 und 10 Teilen $NaNO_2$ ($F = 140^0$) befand. Die Regulierung der Temperatur erfolgte mit Hilfe eines Thermoelementes, welches in die KNO_3-$NaNO_2$-Schmelze tauchte, und einem Temperaturregler. Nachdem der Block gerade geschmolzen war, wurde durch Erhöhung des Stickstoffdruckes das Perlon durch die Düse gepreßt. Spinntemperatur $235^0 \pm 3^0$. Schwierigkeiten traten anfangs insofern auf, als beim Schmelzen des Perlonblockes starke Blasenbildung eintrat, die ein völliges Durchmischen der Perlonzylinder mit der grünen Folie zur Folge hatte, so daß nur ein gleichmäßig grün gefärbter Faden erhalten wurde. Der Grund hierfür war der, daß in den ersten Versuchen Perlonzylinder benutzt wurden — hergestellt durch Zusammenschmelzen von extrahierten, also von niedermolekularen Anteilen befreiten Perlonschnitzeln (bis zur Blasenfreiheit der Schmelze) — die bereits längere Zeit vor dem Versuch fertiggestellt waren, so daß durch Wasseraufnahme im Laufe der Zeit, vielleicht aber auch durch Neueinstellung des Gleichgewichtes zwischen den nieder- und hochmolekularen Anteilen zu Gunsten der Niedermolekularen, beim Schmelzen erneut eine starke Blasenbildung eintrat. Die bei den späteren Versuchen benutzten Perlonblöcke wurden erst kurz vor der Verarbeitung hergestellt, und es gelang jetzt, wenn auch eine geringe Blasenbildung nie ganz vermieden werden konnte, daß beim Spinnen die konachsialen Zylinder erhalten blieben und sich in den gesponnenen Fäden wiederfanden. Abb. 1 zeigt den Querschnitt durch eine gesponnene unverstreckte Faser, in der die beiden konzentrischen Ringe deutlich zu erkennen sind. (Durchmesser der Spinndrüse: 1 mm)

Obwohl die Fasern nur den 700sten Teil des Blockquerschnittes haben, sind die Ringe verhältnismäßig noch gut kreisförmig. Zur Auswertung wurde ein etwa 3 cm langes Stück dieser Faser teilweise verstreckt, so daß gerade eine der charakteristischen Einschnürungsstellen entstand und darauf mit dem Mikrotom mehrere Schnitte, etwa 0,5 mm stark, quer zur Faserrichtung vom unverstreckten Teil, von der Übergangsstelle und vom verstreckten Teil hergestellt und der

Abb. 1 Querschnitt durch Perlonfaser mit gefärbten Zonen] × 36

[2]) Fasern aus Perlon, die längere Zeit offen an der Luft gelegen haben, zeigten dieses charakteristische Verhalten öfter nicht mehr, vielmehr beobachtete man beim Verstrecken einen allmählichen Übergang von der unverstreckten zur verstreckten Faser ohne Ausbildung einer typischen Einschnürungsstelle. Dieses Verhalten ist vielleicht auf die Aufnahme von Wasser zurückzuführen.

[3]) Broser, Goldstein u. Krüger, Kolloid-Z. **106**, 187 (1944).

[4]) R. Brill, Z. Phys. Chemie **33**, 61 (1943).

Durchmesser der Schnitte und der beiden grünen Ringe mit dem Meßmikroskop ausgemessen (s. Tab. 1). Die ersten 3 Spalten der Tabelle enthalten die Durchmesser des Fadens und der beiden grünen Ringe, die letzten Spalten die Verhältniswerte des Außendurchmessers zum 1. und 2. grünen Ring und die Verhältniszahl der beiden grünen Ringe zueinander.

Tabelle 1

1. Fadenstück

Unverstreckt

Schnitt Nr.	Außenrand ϕ mm	1. Ring ϕ mm	2. Ring ϕ mm	Außenrand / 1. Ring	Außenrand / 2. Ring	1. Ring / 2. Ring
	±0,006	±0,006	±0,006	±0,03	±0,05	±0,05
1	0,94	0,71	0,39	1,32	2,44	1,84
2	0,95	0,71	0,39	1,34	2,43	1,81
3	0,93	0,69	0,38	1,34	2,42	1,80
4	0,90	0,68	0,38	1,32	2,41	1,82

Verstreckt

	±0,006	±0,006	±0,006	±0,04	±0,1	±0,1
5	0,52	0,38	0,20	1,36	2,56	1,88
6	0,52	0,38	0,21	1,36	2,49	1,84
7	0,49	0,37	0,20	1,33	2,43	1,83
8	0,51	0,38	0,20	1,33	2,49	1,87

2. Fadenstück

Unverstreckt

Schnitt Nr.	Außenrand ϕ mm	1. Ring ϕ mm	2. Ring ϕ mm	Außenrand / 1. Ring	Außenrand / 2. Ring	1. Ring / 2. Ring
	±0,006	±0,006	±0,006	±0,03	±0,05	±0,05
1	0,92	0,65	0,34	1,43	2,72	1,90
2	0,91	0,64	0,34	1,41	2,72	1,92
3	0,88	0,61	0,32	1,43	2,78	1,94

Verstreckt

	±0,006	±0,006	±0,006	±0,04	±0,1	±0,1
4	0,47	0,32	0,17	1,46	2,79	1,91
5	0,48	0,34	0,18	1,42	2,74	1,92
6	0,46	0,31	0,17	1,46	2,75	1,88

Zur Auswertung können natürlich nur solche Stücke verwendet werden, bei denen die Anordnung der grünen konachsialen Zylinder in dem ganzen unverstreckten Stück die gleiche ist, d. h. die Verhältniszahlen von Außendurchmesser zu den beiden grünen Ringen und der beiden grünen Ringe untereinander müssen in jedem Querschnitt des unverstreckten Fadenstückes innerhalb der Meßfehler die gleichen sein. Vor dem Verstrecken wurde deshalb von den beiden Enden des unverstreckten Fadenstückes je ein Schnitt gemacht und unter dem Mikroskop ausgemessen. Nur wenn die für beide Schnitte erhaltenen Verhältniszahlen übereinstimmten, wurde das Fadenstück zur Auswertung herangezogen.

In den Tabellen sind die Werte für die Übergangsstellen nicht enthalten, da diese Schnitte konisch sind und deshalb das Ausmessen mit starken Fehlern behaftet ist. Aus diesem Grunde wurde nur der unverstreckte und der verstreckte Teil berücksichtigt[5]). Wäre die bei der Verstreckung erfolgende Deformation inhomogen, so müßten die Verhältniswerte in den letzten 3 Spalten bei unverstreckten und verstreckten Fäden verschieden sein. Tatsächlich sind aber diese Werte, wie aus der Tabelle zu ersehen ist, innerhalb der hier vorhandenen Fehlergrenze gleich[6]), das bedeutet also, daß die Deformation beim Verstrecken sich homogen über den ganzen Querschnitt verteilt, bzw. die vielleicht auftretende ungleichmäßige Verteilung nur gering ist, daß sie mit der hier angewandten Methode nicht erfaßt werden kann.

2. Streckvorgang und Polymerisation

Bei der Betrachtung des deformationsmechanischen Verhaltens von Polyamiden tauchte ferner die Frage auf, ob die bei den verstreckten Fäden im Vergleich zu den unverstreckten erhaltenen günstigen mechanischen Eigenschaften zum Teil vielleicht durch eine Änderung des Polymerisationsgrades während des Verstreckens bedingt werden. Im Verlauf des Verstrekkungsvorganges gleiten eine große Anzahl Moleküle aneinander vorbei und es wäre immerhin denkbar, daß in diesem Zustand, den wir vielleicht als quasi „flüssig" bezeichnen können, eine weitere Polymerisation eintritt.

Zur Klärung dieser Frage untersuchten wir das viskosimetrische Verhalten von unverstrecktem und verstrecktem Perlon in m-Kresol als Lösungsmittel. Unverstreckte Perlonfäden wurden bei Zimmertemperatur zum Teil verstreckt, so daß völlig

[5]) Die Fehlergrenzen in den Verhältniszahlen bei den verstreckten Fäden sind größer als bei den unverstreckten, da der Durchmesser der verstreckten Fäden fast um die Hälfte geringer ist, die Genauigkeit der Ausmessung aber die gleiche bleibt.

[6]) Soweit Schnitte der Übergangsstelle ausgemessen wurden, zeigte sich, daß auch bei diesen innerhalb der allerdings größeren Fehlergrenze die Verhältniszahlen Werte ergaben wie bei den verstreckten und unverstreckten Schnitten.

verstreckte und völlig unverstreckte Abschnitte entstanden, getrocknet und darauf gleichkonzentrierte Lösungen von unverstrecktem und verstrecktem Perlon in m-Kresol hergestellt. Die Bestimmung der Viskosität dieser Lösungen erfolgte mit einem Ubbelohde-Viskosimeter, welches sich in einem Thermostaten von 25° befand, der auf $^1/_{100}{}^0$ konstant gehalten wurde.

Es zeigte sich, daß die Viskositäten der beiden Lösungen innerhalb der Fehlergrenze von 0,5% gleich sind, eine merkliche Polymerisationsgraderhöhung beim Verstrecken bei Zimmertemperatur nach diesem Meßverfahren also nicht eintritt. Versuche in konz. H_2SO_4 als Lösungsmittel führten zum gleichen Ergebnis.

Kompakte Festkörper hoher Festigkeit aus Polyamiden[7])

Formkörper aus Polyamiden, die durch einfaches Erstarrenlassen einer Schmelze hergestellt werden, sind mechanisch nicht besonders hochwertig. Eine Verbesserung der mechanischen Eigenschaften kann bei Polyamidfestkörpern dadurch erreicht werden, daß während der Verarbeitung für eine Orientierung der Fadenmoleküle gesorgt wird oder indem von bereits vororientiertem Polyamid ausgegangen und dieses z. B. im Spritzgußverfahren oder durch Pressen zu Festkörpern gestaltet wird. Die bei solchen orientierten Polyamidfestkörpern bisher erhaltenen Werte für die Zugfestigkeit betrugen $\sim$ 19 kg/cm², für die Schlagbiegefestigkeit $\sim$ 150 cmkg/cm².

Zur Herstellung von Preßplatten wurde bisher von orientierten Folien ausgegangen, deren Festigkeitseigenschaften nicht allzu günstig liegen. Bekanntlich zeichnen sich nun vor allem verstreckte Polyamidfasern und -borsten durch sehr gute mechanische Eigenschaften, besonders durch eine sehr hohe Zerreißfestigkeit, aus und es lag deshalb der Gedanke nahe, diese als Ausgangsmaterial zur Herstellung von kompakten Polyamidfestkörpern zu benutzen und zu versuchen, bei der Verarbeitung nach Möglichkeit die in den Fasern vorhandenen guten mechanischen Eigenschaften in den Festkörpern zu erhalten, um zu besonders hochwertigen Formkörpern zu gelangen. Es wurden daher eine Reihe von Versuchen unternommen, die der Herstellung von Polyamidfestkörpern aus verstreckten Polyamidfasern bzw. -borsten dienten.

[7]) Vgl. Erfindungsanmeldung v. 3. 6. 1949.

Die ersten Versuche, Perlonborsten durch einfaches Zusammenpressen bei höheren Temperaturen zu verschweißen und damit Formkörper herzustellen, die sich vor allem durch eine hohe Zerreißfestigkeit und Schlagbiegefestigkeit auszeichnen, gingen fehl. Der Zusammenhalt der Borsten in den Preßkörpern war, solange auf Temperaturen unterhalb des Schmelzintervalles erhitzt wurde, bei den hier angewandten Preßdrucken (400—1600 kg/cm²) nur lose; dagegen konnten kompakte Festkörper erhalten werden, wenn man kurze Zeit auf die Schmelztemperatur erhitzte, so daß ein Anschmelzen der Fäden eintrat. Die mechanischen Eigenschaften dieser Formkörper lagen aber, da durch das Anschmelzen die Orientierung und damit auch die Festigkeit in den einzelnen Fäden bereits zum größten Teil verloren gegangen war, ungünstig.

Ein Verschweißen der Perlonborsten bei Temperaturen weit unterhalb des Schmelzintervalles, bei der also eine vollständige Orientierung der Fäden noch gewährleistet ist, gelang dann, als wir von der Eigenschaft der Polyamide Gebrauch machten, in geeigneten Lösungsmitteln bzw. Lösungen zu quellen. Angequollene Fäden bei etwas erhöhten Temperaturen gepreßt, haften fest aneinander und führen zu Formkörpern, die sich durch eine verhältnismäßig hohe Zerreißfestigkeit, vor allem aber eine hohe Schlagbiegefestigkeit, die die bisher erreichten Werte übersteigen, auszeichnen.

Die Ausführung der Versuche im Einzelnen geschah folgendermaßen.

Verstreckte Perlonborsten — Durchmesser der Borsten 0,2—0,3 mm, Zerreißfestigkeit 45—55 kg/mm² — wurden entsprechend der Größe der Preßform in Stücke geschnitten und darauf zwecks leichterer Handhabung zu kleineren Bündeln zusammengefaßt. Die Perlonborstenbündel wurden dann solange mit einer perlonlösenden Lösung behandelt, bis diese die Faseroberfläche sichtbar angriff — etwa 10—20 Sek. je nach Art und Stärke der Lösung — und darauf durch Abpressen und anschließendes Abspülen mit Methanol die Hauptmenge der Lösung entfernt. Als Lösungen wurden verwendet: eine Lösung von 50 Gew.% Resorzin in Methanol, gesättigte Lösung von Hydrochinon in Methanol, m-Kresol und eine Lösung von 66 Vol.% m Kresol in Methanol. Die Bündel wurden dann in die Preßform eingelegt, die, um ein rasches Verdampfen des Methanols zu bewirken, auf 100° vorgeheizt wurde, und darauf ½ Stunde gepreßt. Zur restlosen Entfernung des Methanols wurde die Preßform mit dem Preßkörper nochmals 2 Stunden auf Temperaturen zwischen 100 und 160° erhitzt und anschließend nochmals gepreßt.

Die erhaltenen Preßstücke hatten eine Länge von 8 cm, der Querschnitt

schwankte zwischen 0,5 und 2 cm², sie sind undurchsichtig und die Lage der einzelnen Fäden ist in ihnen noch deutlich zu erkennen. Die mechanischen Eigenschaften, d. h. die Zerreißfestigkeit und die Schlagbiegefestigkeit, liegen, wie Tab. 2 zeigt, in der die erhaltenen Maximalwerte eingetragen sind, sehr günstig, vor allem übersteigt die Schlagbiegefestigkeit, wie schon gesagt, die bisher an kompakten Polyamidfestkörpern erhaltenen Zahlen.

Tabelle 2

[1]) t°	Querschnitt der Stäbe in mm²	Zerreißfestigkeit in kg/cm²	[1]) t°	Querschnitt der Stäbe in mm²	Schlagbiegefestigkeit cmkg/cm²
130	56,2	21	100	63,3	308
160	56,6	>21	130	58,1	275
130	60,7	>24,6	130	57,1	254
130	56,4	22,5	130	127,6	368
130	61,5	20,8	150	57,7	216
140	43,4	18,0	150	56,0	277
			160	126	389
			130	109,6	242

[1]) Preßtemperatur

Zusammenfassung

1. Bei der Untersuchung des Fließvorganges beim Verstrecken von Perlon ergab sich, daß die Deformation sich homogen über den Querschnitt verteilt.

2. Änderung des Polymerisationsgrades beim Verstrecken findet wahrscheinlich nicht statt.

3. Durch Verpressen von Polyamidfasern unter gleichzeitigem Quellen der Oberflächen derselben mit Hilfe von Lösungsmitteln und Erwärmen der Preßkörper werden kompakte Werkstücke hoher Festigkeit, insbesondere hoher Schlagbiegefestigkeit, erhalten.

Herrn Professor Dr. W. Voß danken wir für die freundliche Unterstützung bei der Versorgung mit Hilfsmitteln zur Ausführung der Arbeit.

Frl. Ruth Wagner und Frl. Ilse Brandt sprechen wir für die Hilfe bei der Ausführung der Versuche unseren besten Dank aus.

Wissenschaftliche und Technische Sammelberichte

Die physikalische Struktur der Milch und der Milchprodukte

Von Nikolai King (Malmö/Schweden)

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 13. März 1950)

Einleitung

Die Eigenschaften der Milch und der aus ihr hergestellten Erzeugnisse sowie der Verlauf der Verarbeitungsprozesse der Milch werden von den Struktureigenarten dieses biologischen Ausgangsproduktes geprägt. Unter der physikalischen Struktur wird hierbei die Art und Weise der Verteilung und der Zusammenfügung von chemischen Bestandteilen verstanden. Besonders in den letzten zwei Jahrzehnten hat man dieser Seite neben der rein chemischen und bakteriologischen mehr und mehr Aufmerksamkeit geschenkt, und auf dem XII. Internationalen Milchwirtschaftskongreß in Stockholm 1949 wurde die physikalische Struktur der Milch und Milchprodukte als eine von den 36 Einzelfragen behandelt (Generalberichterstatter Prof. H. Mulder[1])).

Die zahlreichen chemischen Bestandteile der Milch sind in Gestalt von Teilchen, deren Größe zwischen breiten Grenzen liegt, im Dispersionsmittel Wasser verteilt. Das Fett bildet mikroskopisch sichtbare Kügelchen, die außerdem noch den gelben Farbstoff Karotin, Vitamin A, Cholesterin und vielleicht noch andere Stoffe enthalten. Die Eiweißstoffe Kasein, Laktalbumin und Laktoglobulin, sowie unlösliche Salze kommen in Teilchen von kolloider Größe vor, während der Milchzucker und lösliche Salze in molekulardisperser Form vorliegen. Obgleich das Fett in grobdisperser Form erscheint, spielt auch bei den Fettkügelchen der kolloide Zustand eine wichtige Rolle, weil die Kolloide am Bau der Emulgatorschicht teilnehmen.

Die Milch besitzt also die Eigenschaften einer Emulsion sowie eines Hydrosols. Beim Herstellen von Rahm und Butter wird vorwiegend die Eigenart der Milch als eine Emulsion ausgenützt, bei Käsebereitung dagegen als ein Hydrosol. Beim Kondensieren und Trocknen der Milch werden diese beiden Eigenarten berücksichtigt.

Die Abb. 1 gibt eine Übersicht über die verschiedenen Milcherzeugnisse ausgehend von diesem Standpunkt.

Die mannigfaltigen Milchprodukte werden durch selektive Konzentrierung zustande gebracht, wobei gewisse Anteile aus dem physikalischen System der Milch in mehr oder weniger starkem Maße entfernt werden. Dieser entfernte Anteil bildet dann gewöhnlich ein Nebenprodukt. In gewissen Fällen werden solche Konzentrationsverschiebungen durch eine Destabilisierung des Verteilungszustandes von betreffendem Bestandteil begleitet (z. B. macht die Butterung Nutzen von der Destabilisierung des Emulsionszustandes der Fettkügelchen, die sich zum Butterkorn zusammenschließen, während bei der Käsebereitung die Kaseinteilchen zum Labkoagulum aggregiert werden). In anderen Fällen dagegen muß einer Destabilisierung entgegengewirkt werden (z. B. bei der Kondensierung und Trocknung der Milch).

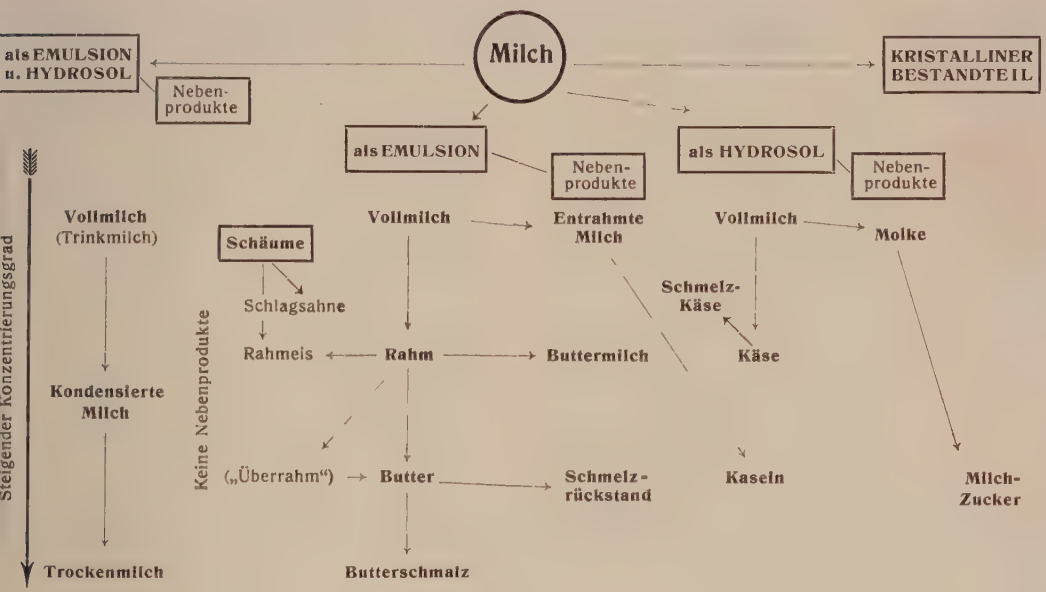


Abb. 1

Beides, der Emulsions- und Hydrosolcharakter der Milch sind zu berücksichtigen bei der kondensierten Milch und der Trockenmilch, bei deren Herstellung das Wasser aus der Milch verdunstet wird, und wo also keine Nebenprodukte auftreten.

Bei der stufenweisen Konzentrierung des Fettanteils der Milch, von der Milch über den Rahm zur Butter und zuletzt zum Butterschmalz, hat man mit verschiedenen Erscheinungen aus dem Gebiete der Emulsionen zu tun. Als Nebenprodukte entstehen hier die entrahmte Milch, die Buttermilch und der Butterschmelzrückstand. Die vom Rahm abgeleiteten Schlagsahne und Rahmeis stellen Schäume dar, und zwar eine verwickeltere Abart derselben, nämlich die sogen. Dreiphasenschäume.

Die Hydrosolnatur der Milch stellt Grundlage für die Herstellung von Käse und Kasein dar. Als Nebenprodukt erscheint hier die Molke, woraus durch Wasserabdampfen der kristallisierbare Anteil der Milch, der Milchzucker, gewonnen werden kann. Die Probleme der Emulsionen spielen hier eine Rolle beim Herstellen des Schmelzkäses, wo das teilweise entemulgierte Fett wieder in die Käsemasse einverleibt werden muß.

Je größer der Entwässerungsgrad bei diesen Konzentrierungen, desto haltbarer wird das entsprechende Produkt gegen das Verderben durch verschiedene biochemische Agenzien, besonders durch die Mikroorganismen.

Milch

Die Milch mit ihrem Fettgehalt von etwa 3—4% ist eine typische Emulsion Fett-in-Wasser, wobei die wässerige Phase ein Hydrosol darstellt, das unter gewissen Bedingungen in ein Hydrogel übergeht. Die Fettkügelchen haben größtenteils einen Durchmesser zwischen etwa 2 und 6 μ. Die Größe der Fettkügelchen ist abhängig von verschiedenen Faktoren, wie der Kuhrasse, Laktationsperiode u. dgl. Sekundär kann die Größe der Fettkügelchen während des Transportes und durch fehlerhafte Behandlung der Milch in der Molkerei beeinflußt werden, und zwar können die Kügelchen entweder zersplittert oder zusammengefügt werden (Barthel[2]), Rahn[3])). Die Häufigkeitsverteilung der Fettkügelchen in der Milch ist mikroskopisch von verschiedenen Forschern bestimmt worden (Rahn[3]), Weigmann[4]), van Kreveld[5]) u. a.).

Bei Temperaturen über dem Schmelzpunkt des Milchfettes (etwa 36° C.) sind die Fettkügelchen flüssig. Beim Sinken der Temperatur beginnt das Fett zu erstarren. Der Erstarrungsprozeß vollzieht sich jedoch nicht in der ganzen Masse eines Fettkügelchens, sondern in der flüssigen Phase scheiden sich die Fettkristalle in Gestalt von Nädelchen aus. Bei etwa 15—20° C ist schon ein ziemlich großer Anteil des Fettes erstarrt, doch findet sich noch bei Temperaturen unter 10° C ein gewisser Anteil des flüssigen Fettes (sogen. Butteröls) übrig. Bei niederen Temperaturen verlieren die Fettkügelchen mehr und mehr ihre Kugelgestalt wegen deformierenden Einflusses der ausgeschiedenen Fettkristalle. Diese Entmischung des Milchfettes beim Erstarren der Fettkügelchen ist unter Zuhilfenahme von verschiedenen Methoden — dilatometrischen, kalorimetrischen usw. — untersucht worden (van Dam[6]), Rishoi und Sharp[7]), Mulder[8]),[9]), Jack und Brunner[10]), Adriani und Tamsma[11])). Koestler[12]) versuchte hier die allgemeinen Gesetze des Erstarrens und Schmelzens im binären System anzuwenden. Nach Mohr[13]) wird das Fett in Fettkügelchen bei schneller und gleichmäßiger Kühlung in Gelzustand überführt. Dieses Fettgel besitzt unter anderem auch die Eigenschaft der Thixotropie.

Die Fettkügelchen enthalten außer dem Milchfett (eine komplizierte Mischung von Mischglyzeriden) noch das Cholesterin, den fettlöslichen Farbstoff Karotin und das Vitamin A. Nach Krukovsky[14]) scheint das Karotin sich in dem flüssigen Fettanteil anzureichern.

Die Milch stellt eine verhältnismäßig beständige Emulsion dar, was dem Vorhandensein einer Emulgatorschicht um die Fettkügelchen zuzu-

schreiben ist. Diese Emulgatorhülle spielt eine außerordentlich wichtige Rolle bei molkereitechnischen Vorgängen. In gewissen Fällen sucht man den Emulsionszustand der Milch möglichst zu erhalten. In anderen Fällen dagegen sucht man diesen Zustand aufzuheben (King[15])).

Über die Natur und die Zusammensetzung dieser Hülle ist viel diskutiert worden (Zusammenfassungen von Bird und Mitarb.[16]), Palmer[17]) und Mulder[18])). Auf Grund der ausführlichen Forschungen von Palmer und Mitarbeitern[19]),[20]), [21]), [22]), [23]), [24]) scheint die Kügelchenhülle einerseits aus Phosphatiden (Lezithin, Kephalin, Sphingomylin), anderseits aus einem besonderen Protein zu bestehen. In naher Verbindung hiermit ist noch eine schwerschmelzbare Fraktion des Milchfetts vorhanden. Ausgehend aus den Vorstellungen von Hardy-Langmuir-Harkins über die Orientierung der Moleküle auf den Oberflächen wird es angenommen (Bird und Mitarb.[16])), daß die lipophilen Fettsäurereste der Phosphatide in der Fettphase verankert sind, während die hydrophilen Gruppen in die Wasserphase ragen, wo sie an die Eiweißmoleküle angeknüpft sind. Es ist wohl möglich, daß man es hier mit einem Lipoprotein zu tun hat[25]). Die Hüllen enthalten außerdem das Schardinger Enzym (Schwarz[26]), [27]), [28])) und Phosphatase (Rimpila und Palmer[22])). Zufällig können auch Eisen und Kupfer mit Hüllen verbunden sein. Die Fettkügelchen tragen elektrische Ladung, und zwar sind sie bei pH-Werten über 4.3 (dem isoelektrischen Punkt der Milchfettkügelchen) negativ, bei pH-Werten unter 4,3 positiv geladen (Mohr und Brockmann[29]), North und Sommer[30]), Jack und Dahle[31])). Moyer[32]), der mit Hilfe von mikroelektrophoretischer Methode die elektrischen Eigenschaften der Fettkügelchenoberfläche untersuchte, fand, daß diese Eigenschaften mit dem Vorhandensein eines Phosphatid-Protein-Komplexes nach Palmer im Einklang waren. Neuerdings hat man versucht, auf elektronenmikroskopischem Wege die Hülle sichtbar zu machen (Schwarz[33]), Hansson[34])).

Die umfangreiche Literatur über die chemische Zusammensetzung der kolloiden Kaseinteilchen in der Milch ist neuerdings von Eilers[35]) zusammengefaßt worden. Es wird allgemein angenommen, daß das Kasein in der Milch in der Form eines Komplexes von Kalziumkaseinat mit kolloidem Kalziumphosphat vorkommt. terHorst[36]) ist der Auffassung, daß die chemische Struktur dieses Komplexes heute kaum mehr aufgeklärt ist als vor etwa 30 Jahren.

Auf Grund der Zentrifugierungsversuche von Ford und Ramsdell[37]) sind die kolloiden Eiweißteilchen in der Milch kugelförmig und sie kommen in zwei Größenordnungen vor, welche vermutlich chemisch verschiedene Bestandteile darstellen. Scheinbar sind diese Teilchen Mehrfache eines Einheits-Teilchens, dessen Durchmesser 64 mμ beträgt. Zahlenmäßig an erster Stelle sind Teilchen, die aus 16 Einheits-Teilchen zusammengesetzt sind. Der Durchmesser dieser zusammengesetzten Teilchen beträgt etwa 168 mμ und das scheinbare Molekulargewicht 530.000.000.

Kondensierte Milch

Gezuckerte kondensierte Milch

Wegen des großen Rohrzuckergehalts (etwa 40%) besitzt gezuckerte kondensierte Milch eine ansehnliche Viskosität (etwa diejenige eines Sirups). Diese Viskosität verhindert das Aufsteigen der Fettkügelchen zur Oberfläche und die Bildung einer Rahmschicht daselbst.

Während die Abscheidung des Fettes nur in seltenen Fällen auftritt, ist die sogen. Altersverdickung ein gewöhnlicher Fehler der gezuckerten kondensierten Milch. Diese Erscheinung ist wahrscheinlich mit Veränderungen im Hydratationszustand der Milchproteine verbunden. Hunziker[38]) bringt eine Reihe von Ursachen dazu, die teilweise in den Eigenschaften der Milch, teilweise in den Herstellungsbedingungen liegen.

Bei gewöhnlicher Temperatur ist die gezuckerte kondensierte Milch in Bezug auf den Milchzucker stark übersättigt. Durch die Anwendung geeigneter Methoden wird erstrebt, daß wenigstens die ausgeschiedenen Milchzuckerkristalle möglichst klein werden. Nach Sparks und Huguenin[39]) sollte die Größe der Milchzuckerkriställchen unter 10μ betragen, um eine glatte, „sämige" Textur zu erhalten. Sind die Kriställchen etwa 20μ groß, wird die Textur „mehlig", während sie bei etwa 30μ „sandig" wird. Die Kristallgröße ist abhängig von dem Kühlungsprozeß nach dem Kondensieren und eine gute glatte Textur wird durch plötzliche Kühlung, Impfung mit feinem Milchzuckerstaub und starke Umrührung erreicht.

Ungezuckerte kondensierte Milch

In gezuckerter kondensierter Milch wirkte der Rohrzucker konservierend. Ungezuckerte kondensierte Milch wird hitzesterilisiert (bei etwa 117° C während 15 Min.). Dadurch aber wird die Stabilität des Proteinsystems in der Milch herabgesetzt. Die Maßnahmen bei der Herstellung von ungezuckerter kondensierter Milch sind darauf gerichtet, eine optimale Viskosität, doch nicht eine maximale Hitzestabilität zu erreichen (Hunziker[40]). Eine zu hohe Hitzestabilität verursacht ein Produkt mit herabgesetzter Viskosität, womit aber eine Fettabscheidung bei der Lagerung verbunden sein kann. Doch kann der Fettabscheidung durch Homogenisieren der kondensierten Milch entgegengewirkt werden, wobei allerdings berücksichtigt werden muß, daß höhere Homogenisierungs-Drucke die Stabilität des Proteinsystems etwas herabsetzen (Deysher, Webb und Holm[41]); die Viskosität wird dabei aber erhöht (Webb und Holm[42])).

Die durch Sterilisierung eingeleitete Hitzekoagulierung der kondensierten Milch ist mit dem Kasein und Laktalbumin verbunden. Hierbei spielt eine wichtige Rolle die sogen. Salzbilanz, Verhältnis zwischen $Ca^{\cdot\cdot}$- und $Mg^{\cdot\cdot}$-Gehalten einerseits und PO_i'''- und Zitration-Gehalten anderseits (Sommer und Hart[43])). Gewöhnlich wird eine niedrige Hitzebeständigkeit durch einen Überschuß von $Ca^{\cdot\cdot}$ und $Mg^{\cdot\cdot}$ verursacht. In solchem Fall muß Natriumphosphat oder Natriumzitrat hinzugesetzt werden. Nach Benton und Albery[44]) ist neben der Salzbilanz auch pH zu berücksichtigen.

Trockenmilch

Die Trockenmilch ist eine Dispersion von trockenen, festen Teilchen in Luft. Sie gehört zu den trockenen Pulvern, die von Wo. Ostwald[45]) als konzentrierte Aerodispersoide bezeichnet wurden.

Ein Trockenmilch-Teilchen ist an sich ziemlich verwickelt aufgebaut. Es macht einen großen Unterschied in der Struktur der Teilchen, je nach welchem Verfahren die Trockenmilch hergestellt ist.

Nach Palmer und Dahle[46]) enthält die Walzentrockenmilch kleine Plättchen von unregelmäßigem Umriß. Diese Plättchen sind kompakt aufgebaut und sie enthalten keine Luftbläschen. Die Teilchen in Sprühtrockenmilch sind kugelförmige Gebilde, die ein oder mehrere kleine Luftbläschen einschließen. Nach Washburn[47]) müssen die Trockenmilch-Teilchen einen Durchmesser von etwa 150 μ haben, um am leichtesten lösbar zu sein. Sind die Teilchen kleiner als 75 μ, bilden sie beim Auflösen in Wasser kompakte Klumpen, die von einer zähen Schicht geschwollener Teilchen umgeben sind. Nach Washburn ist das Fett in den Teilchen der Walzentrockenmilch in ziemlich großen Partikeln anzutreffen. Das Fett in Sprühtrockenmilch liegt in Gestalt kleiner Kügelchen vor, die gleichmäßig über das ganze Teilchen verteilt sind.

Der physikalisch-chemische Zustand des Fettes, bestimmt nach der Zugänglichkeit der Wirkung gewisser Fettlösungsmittel, ist verschieden bei den besprochenen zwei Trockenmilcharten. Lampitt und Bushill[48]) fanden, daß ein Teil des Fetts so fest von den Teilchen gehalten wird, daß es nicht mit Fettlösungsmitteln extrahiert werden kann. Dies gelang erst nach bestimmter Vorbehandlung der Trockenmilch. Der andere Teil des Fettes, das sogen. „freie Fett", konnte ohne weiteres extrahiert werden. In der Walzentrockenmilch betrug der Anteil an „freiem Fett" 91 bis 95% des Gesamtfettes, in der Sprühtrockenmilch nur 4—14%. Durch Mahlen von Sprühtrockenmilch konnte der Proz.-Geh. des „freien Fettes" doch beträchtlich gesteigert werden. Auch die Aufnahme von Feuchtigkeit (etwa 9%) durch die Sprühtrockenmilch verursachte eine irreversible „Freigebung" des Fettes, — der Gehalt an „freiem Fett" stieg von etwa 12% bis etwa 100%. Diese Feuchtigkeitsaufnahme machte sich kennbar auch im Polarisationsmikroskop. Die ursprünglich optisch-inaktiven Teilchen der Sprühtrockenmilch wurden stark optisch-aktiv, wegen des Übergangs von Milchzucker aus amorphem in kristallisierten Zustand. Die Walzentrockenmilch war von Anfang an optisch-aktiv, und durch die Feuchtigkeitsaufnahme trat hier keine Veränderung auf, auch nicht in Bezug auf die „Freigebung" des Fettes.

Der Unterschied im physikalisch-chemischen Verhalten des Fettes in diesen zwei Trockenmilcharten konnte noch auf folgende Weise demonstriert werden (King[49])). Untersucht man die Oberfläche eines großen Tropfens von aus Trockenmilch wiederhergestellter Milch im reflektierten Licht (mit einer Anordnung, wie sie etwa zur Untersuchung von Metallen gebraucht wird), so nimmt man im Falle von Walzentrockenmilch sehr viel Fett auf der Tropfenoberfläche wahr, meist in Gestalt von großen dünnen Fettflecken. Im Falle von Sprühtrockenmilch war dagegen nur wenig Fett auf der Oberfläche.

Weiter war es ein Unterschied im Verhalten der Trockenmilch-Teilchen beim Einbetten in Glyzerin (zwecks Herstellung eines mikroskopischen Präparats). Die Teilchen der Walzentrockenmilch, wie z.B. beim Einbetten in Paraffinöl (eine lipophile Glyzerin kann die Luft, die an der gefetteten Teilchen jetzt eine Anzahl von Luftbläschen von unregelmäßiger Form. Das deutete darauf, daß die Oberfläche des Teilchens mit einer wasserabstoßenden Fettschicht bedeckt sein muß. Das hydrophile Glyzerin kann die Luft, die an die gefettete Oberfläche haftet, nicht verdrängen und es bilden sich Bläschen. Bei Sprühtrockenmilch-Teilchen ist das Bild gleich in beiden Einbettungsmitteln. Hier enthält die Oberfläche keine Fettschicht.

Der Unterschied in der Stärke der Fettbindung wurde von Lendrich[50]) auf eine sehr einfache Weise zu Tage gebracht. Papiersäckchen mit Walzen- und Sprühtrockenmilch wurden Drucken ausgesetzt. Das Säckchen mit Walzentrockenmilch war schon nach 24 Stunden durchfettet, während das Säckchen mit Sprühtrockenmilch noch nach vier Wochen keine Fettdurchdringung zeigte.

Das unterschiedliche Verhalten des Fettes hat seine Ursache in der Struktur der kontinuierlichen Phase des Trockenmilch-Teilchens. In Sprühtrockenmilch wird die kontinuierliche Phase aus einer glasartigen Milchzuckermasse gebildet, die den Zutritt von Fettlösungsmitteln an die Fettkügelchen und ebenso den Austritt des Fettes aus Teilchen verhindert. In Walzentrockenmilch wird die Grundmasse des Teilchens aus einer Mosaik von Milchzuckerkriställchen gebildet. Sehr feine Kapillare zwischen den Kriställchen ermöglichen den Fettlösungsmitteln Zugang zum Fett und dem Fett Heraussickern nach außen.

Früher bestand die Gasphase, in der sich die Trockenmilch-Teilchen dispergiert befanden, ausschließlich aus der Luft. Um durch den Luftsauerstoff verursachte Oxydationserscheinungen am Fette zu vermeiden, hat man vor einigen Jahren begonnen, den Stickstoff bzw. das Kohlendioxyd als Dispersionsmedium zu benutzen. Der in den Luftbläschen der Sprühtrockenmilch-Teilchen enthaltende Luftsauerstoff läßt sich doch nicht so leicht entfernen. Er muß erst durch die Teilchenwände, die aus einem sehr konzentrierten Milchzucker-Sirup bestehen, herausdiffundieren. Wenn in Stickstoff bzw. Kohlendioxyd verpackte Trockenmilch einige Tage stehen gelassen wird, so steigt der Sauerstoffgehalt im Verpackungsgas. Diese Erscheinung, die als Desorption bezeichnet wird, ist abhängig von der Herstellungsweise und der Teilchen-Struktur (Coulter und Jenness[51])).

Die Walzentrockenmilch, deren Teilchen keine Luftbläschen enthalten, weist nur eine sehr schwache Desorption auf. Die Sprühtrockenmilch, deren Teilchen Luftbläschen enthalten, zeigt dagegen eine ansehnliche Desorption. Die Desorption war ungefähr proportional dem Volumen der Luftbläschen per 100 g Trockenmilch.

Neuerdings ist es gelungen eine Sprühtrockenmilch herzustellen, die keine Luft enthält. Nach Hällqvist, Bergström und Nordh[52]) enthalten die Teilchen dieser Trockenmilch keine Luftbläschen, sie sind mehr einheitlich in der Größe (monodispers) und ihre Oberfläche ist hart und glatt. Dank der glatten Oberfläche der Teilchen „floß" diese Art der Trockenmilch leichter als die gewöhnliche und die Haftfähigkeit an die Flächen der Trocknungsanlage und der Verpackungseinrichtung war viel kleiner. Das „spezifische Gewicht" ist ansehnlich größer wegen der Kompaktheit der Teilchen und der glatten und harten Oberfläche. Besonders wichtig ist die sehr leichte Löslichkeit im Wasser.

Rahm

Der Begriff Rahm umfaßt Emulsionen vom Typus Milchfett-in-wässeriger-Phase, dessen Fettgehalt von etwa 10% (Kaffeesahne) über 35% (Schlagsahne) bis 80% (sog. „Überrahm") erreicht. Während der 80proz. Rahm beim Entrahmen (bei etwa 60° C) noch eine richtige Emulsion vom Typus

Fett-in-Wasser darstellt, geschieht beim Abkühlen eine teilweise Phasenumkehrung.

Oben auf dem Konsum-Rahm (etwa 10—20% Fett), der in Flaschen abgesetzt wird, bilden sich nicht selten dichte Fettansammlungen, sogen. „Rahmpfropfen", die nach Sommer und Royer[53]) etwa 55—80% Fett enthalten. Unter Mikroskop kann man wahrnehmen, daß in Rahmpfropfen die Fettkügelchen teilweise zu einer Fettmasse zusammengeflossen sind. Man hat es also mit einer teilweisen Entemulgierung des Milchfettes zu tun. Die Entemulgierung beginnt mit der Klumpung von Fettkügelchen, wobei die Fettkügelchen mit Hilfe des aus ihnen herausgetretenen flüssigen Fettanteils aneinander geklebt werden. Erwärmt man die Klumpen über den Schmelzpunkt des Fetts, so zerfallen sie nicht in ursprüngliche Fettkügelchen, sondern jeder Klumpen bildet ein größeres Fettkügelchen. Um die Rahmpfropfen zu vermeiden, empfehlen Sommer und Royer möglichst Klumpenbildung im Rahm zu verhüten. Darum muß beim Transport und Verarbeiten der Milch bzw. des Rahmes intensives Schütteln möglichst ausgeschlossen werden. Auch das Frieren der Milch bzw. des Rahmes verursacht die Klumpung. Wird ein Rahm mit teilweise geklumptem Fett z. B. zum heißen Kaffee zugesetzt, schmelzen die Klumpen zu unansehnlichen „Fettaugen", die auf dem Kaffee schwimmen (Jenkins und Mack[54])).

Der sicherste Weg die Rahmpfropfen zu vermeiden ist die Homogenisierung des Rahms. Nach dem Homogenisieren wird der Rahm in die Flaschen gefüllt und dann sterilisiert (bei etwa 115° C 15—20 Min.). Höhere Drucke beim Homogenisieren und höhere Temperaturen beim Sterilisieren greifen jedoch das Eiweißsystem des Rahms an, womit dessen Beständigkeit gegen Wärmekoagulation herabgesetzt wird. Setzt man solch einen Rahm zum heißen Kaffee, bekommt man im Kaffee Flocken einer Eiweißfällung. Für die Wiederherstellung der Stabilität gegen Koagulation werden verschiedene molkereitechnische Maßnahmen verwendet (vgl. eine Zusammenfassung von King[55])). Eine ziemlich wirksame Maßnahme ist die Regulierung der Salzbilanz im Rahmplasma durch Hinzufügen von kleineren Mengen (0,02 bis 0,1%) Dinatriumphosphat oder Natriumzitrat, eine Maßnahme, die ja auch beim Herstellen der ungezuckerten kondensierten Milch angewandt wird. Die Salzbilanz kann auch durch Anwendung von Ionenaustauschmitteln reguliert werden (King[56])).

Manchmal wird vom Rahm eine erhöhte Viskosität erfordert. Durch Temperaturbehandlung des pasteurisierten Rahms (Abkühlen bis 4,4° C; 1½—2stündiges Halten bei dieser Temperatur; Erwärmen bis 30° C; Abkühlen bis 4,4° C und Halten bei dieser Temperatur 24 Std.) kann seine Viskosität beträchtlich vergrößert werden (vgl. eine Zusammenfassung von Sommer[57])). Wie Wiese, Nair und Fleming[58]) nachgewiesen haben, liegt die Ursache hierzu im Hüllenmaterial der Fettkügelchen. Sommer[57]) zieht auch die Rolle der Orientierung der Fettmoleküle auf der Kügelchenoberfläche in Erwägung.

Schlagsahne

Beim Schlagen der Sahne gehen gleichzeitig zwei Vorgänge Hand in Hand — 1. Einverleibung der Luft und 2. Klumpung der Fettkügelchen (Dahlberg und Hening[59])).

Die Schlagsahne besteht somit aus kontinuierlicher wässeriger Phase (Rahmplasma = Rahm — Fett), in welcher die Luftbläschen und die Fettklümpchen dispergiert sind. Im Falle einer Schlagsahne, die durch den „Aerations"-Prozeß erhalten wird (Getz, Smith und Tracy[60])), bestehen die Gasbläschen aus Stickstoffoxydul oder aus Kohlendioxyd.

Damit gehört die Schlagsahne zu den Dreiphasen-Schäumen, die in kontinuierlicher flüssiger Phase zwei dispergierte Phasen enthalten, ein Gas und einen festen (oder halbfesten) Stoff. Dank diesem letzten Bestandteil sind die Dreiphasen-Schäume fester und stabiler als Zweiphasen-Schäume.

Die Festigkeit und Beständigkeit (Widerstand gegen Flüssigkeitsabscheidung) der Schlagsahne stehen in enger Beziehung zur Struktur. Nach Sommer[61]) wird die Festigkeit von folgenden Faktoren bestimmt: 1. die Luftmenge und die Größe und Stabilität der Luftbläschen; 2. die Fettmenge und die Größe und Festigkeit der Fettklumpen. Zum Erhalten einer optimalen Festigkeit muß ein richtiges Verhältnis zwischen allen diesen Faktoren bestehen. Sind die Luftbläschen größer, müssen auch die Klumpen größer sein. Sind die Bläschen sehr klein, wie das der Fall bei der durch die Aeration[60]) erhaltenen Schlagsahne ist, wird keine Klumpung benötigt, es genügt die ursprüngliche Größe der Fettkügelchen. Die Stabilität der Luftbläschen ist einerseits vom Vorhandensein einer Adsorptionsschicht aus Milchproteinen und anderseits vom schaumdämpfenden Einfluß der flüssigen Fettfraktion bzw. der Phosphatide abhängig. Die Beständigkeit der Schlagsahne wird von folgenden Faktoren bestimmt: 1. Verhältnis zwischen Luftbläschen und Fettklumpen; 2. Stabilität der Luftbläschen, und 3. Viskosität des Plasmas.

Das Schlagen der Sahne geht am besten bei Fettgehalten zwischen 30 und 40% vor sich. Ein weiterer wichtiger Faktor ist das Reifen der Sahne (Babcock[62]), Dahlberg und Hening[59]), Sommer[61])) — die Sahne muß etwa 24 Std. bei niedrigerer Temperatur (etwa 5° C) stehen. Zuletzt spielt die Temperatur des Schlagens eine große Rolle. Sie muß etwa 5° C sein.

Rahmeis

Auch das Rahmeis gehört zu den Dreiphasen-Schäumen. Die Luftbläschen, deren Kugelgestalt durch die Eiskristalle deformiert ist, sind in kontinuierlicher wässeriger Phase verteilt, wo sich auch die Eiskristalle befinden. An grobdispersen Bestandteilen enthält die wässerige Phase noch die Fettkügelchen mit Durchmessern von etwa 0,5 bis 2 μ, da die Rahmeismischung gewöhnlich homogenisiert wird. Da die Herstellungs- und Konsumierungstemperatur des Rahmeises unter 0° C liegt, ist das Fett in den Kügelchen zum größten Teile erstarrt. Im Falle eines „sandigen" Rahmeises enthält die wässerige Phase außer den genannten grobdispersen Teilchen noch die Milchzuckerkristalle. Neben den grobdispersen Bestandteilen befinden sich in der wässerigen Phase die Milchproteine, Gelatine und unlösliche Milchsalze in kolloider Zerteilung und Rohrzucker, Milchzucker und lösliche Milchsalze in echter Lösung.

Arbuckle[63]) gibt folgende mittlere Größen für die grobdispersen Teilchen: Durchmesser der Eiskristalle 45—56 μ, Durchmesser der Luftbläs-

chen 109—186 μ, Dicke der Bläschenwände 100 bis 149 μ; Schichtdicke der ungefrorenen Wasserphase (Abstand zwischen den Eiskristallen) 6—8 μ.

Auch hier steht die Struktur in naher Verbindung mit den physikalischen Eigenschaften. In normalem Rahmeis sind die Eiskristalle klein. Solch ein Rahmeis fühlt sich glatt. Werden die Eiskristalle zu groß, erhält man ein Rahmeis von grober Struktur. Das Auskristallisieren des Milchzuckers verursacht das „sandige" Rahmeis. Die Größe der Kriställchen beträgt dabei etwa 16 bis 30 μ. Faktoren, die die „Sandigkeit" fördern, sind nach Decker, Arbuckle und Reid[64]), [65]) folgende: lange Aufbewahrungsdauer, Wärmeschock durch Temperaturveränderungen und erhöhter Gehalt an fettfreier Trockenmasse. Wenn das Fett im Rahmeis in größeren Klumpen vorkommt, hat man mit „fettigem" Rahmeis zu tun. Das Zusammenschrumpfen von Rahmeis wird von Sommer[66]) auf eine herabgesetzte Stabilität der Milchproteine zurückgeführt. Die mikroskopische Untersuchung der Rahmeis-Struktur muß bei niedrigen Temperaturen, bei etwa -12° bis -25° C durchgeführt werden. Zur Untersuchung gelangen mit Hilfe eines Mikrotoms oder Rasiermessers gemachte Dünnschnitte von etwa 10 μ Dicke (Dahlberg[67]), Reid und Hales[68])). Wesentliche Erfolge in der Erforschung der Struktur konnten von Reid und Mitarbeitern[69]) erreicht werden durch Anwendung des Polarisationsmikroskops und durch geeignete Einbettungsmittel für die Dünnschnitte. Die Größe der grobdispersen Strukturelemente wurde von Arbuckle[63]) auf Mikrophotographien gemessen. Dabei fand er folgende Zusammenhänge zwischen der chemischen Zusammensetzung und den Struktureigenschaften von Rahmeis: Mit Erhöhung des Fettgehaltes wurden die Eiskristalle kleiner und der Abstand zwischen Kristallen größer. Mit Erhöhung des Gehaltes an fettfreier Trokkenmasse wurden die Eiskristalle und die Luftbläschen kleiner, der Abstand zwischen Eiskristallen größer. Mit Erhöhung des Rohrzuckergehaltes wurden die Eiskristalle kleiner. $H^{\cdot}$, $Ca^{\cdot\cdot}$ und $Mg^{\cdot\cdot}$ förderten dagegen die Bildung von größeren Eiskristallen.

Auch der Generalbericht von Sommer[70]) bringt interessante Betrachtungen über die Struktur des Rahmeises und dessen Zusammenhang mit den Eigenschaften. Ebenso wird da die Rolle der neueren Hilfsmittel — Emulgatoren und Stabilisatoren — erwähnt.

Butter

Über die Struktur der Butter wurde in dieser Zeitschrift vor 20 Jahren ein ausführlicher Bericht veröffentlicht (King[71])). Es wurden zwei damals aktuelle Auffassungen über die Butterstruktur diskutiert — Butter als Emulsion Wasser-in-Fett (Fischer und Hooker[72])) und Butter als System Fett-in-wässeriger Phase (Rahn[73])) — und zugleich eine neue Auffassung dargelegt — Butter als ein System „Wassertröpfchen und Fettkügelchen im flüssigen Fett". Das Fett in der Butter erscheint also in zwei Formen, als Fettkügelchen und als Dispersionsmittel für Wassertröpfchen und Fettkügelchen.

Das Interesse in der Frage der Butterstruktur und ihres Zusammenhangs mit den Eigenschaften der Butter (insbesondere mit den rheologischen Eigenschaften, Härte, Konsistenz usw.) ist in der Zwischenzeit nicht abgeflaut. In den letzten Jahren, mit dem Aufkommen von einer Reihe von kontinuierlichen Butterherstellungsverfahren, hat die Struktur-Frage wieder an Aktualität zugenommen.

Die Auffassung von King wurde von Wode[74]) und Samuelsson[75]) daraufhin ergänzt, daß die kontinuierliche flüssige Fettphase außer Fettkügelchen und Wassertröpfchen noch Fettkriställchen einschließt. Auch Luftbläschen sind da eingeschlossen (Storgårds[76])). Um die Diffusion von Wasser und wasserlöslichen Stoffen in Butter zur erklären, modifizierte Mulder[77]) die Anschauung von King in dem Sinne, daß er außer der kontinuierlichen Fettphase noch eine kontinuierliche wässerige Phase annahm, die in Gestalt von zahlreichen feinen Adern, die durch die Wassertröpfchen und die hydratisierten Adsorptionshüllen der Fettkügelchen laufen, die kontinuierliche Fettphase durchdringt. In dieser Grundsubstanz sind dann die Fettkügelchen, Wassertröpfchen, Fettkriställchen und Luftbläschen eingebettet. Auf die Möglichkeit eines gleichzeitigen Vorhandenseins von zwei kontinuierlichen Phasen haben übrigens Søncke Knudsen[77]) und Storgårds[78]) schon früher hingewiesen.

Die Anwesenheit des flüssigen Fettes (Butteröls) in der Butter, wo es sich teilweise noch in den Fettkügelchen, teilweise als kontinuierliche Phase vorfindet, wurde außer mit Färbungs- und Verdünnungsversuchen von King[79]), [80]) von van Dam und Burgers[81]) röntgenographisch und von Storgårds[76]) durch Auszentrifugieren bestätigt. Nach Storgårds war das auszentrifugierte flüssige Fett an Ölsäure und Buttersäure angereichert. Bei Sommerbutter mit ihrem hohen Gehalt an flüssigem Fettanteil scheidet bei warmer Aufbewahrung (über 20° C) an der Oberfläche stellenweise das Butteröl aus. Dieses „Ausölen" wird durch Lufteinschlüsse in der Butter und durch gewisse Strukturfehler begünstigt (Mohr und Baur[82])).

Die Fettkügelchen in der Butter sind meistens rund und ihr Durchmesser liegt bei etwa 3,5—5 μ. Es ist wahrscheinlich, daß sie noch von einer Hülle umgeben sind. Inwieweit sie ihren ursprünglichen Charakter beibehalten hat, ist z. Z. jedoch schwer zu entscheiden. Allerdings scheint das Lezithin ziemlich fest mit der Hülle verbunden zu sein und beim Buttern zum großen Teile mit den Fettkügelchen in die Butter überzugehen. Erst beim Schmelzen der Butter folgt das Lezithin der wässerigen Phase, und der wässerige Schmelzrückstand der Butter ist nach Ritter[83]) das lezithinreichste Milchprodukt. Unter dem Polarisationsmikroskop sind die Fettkügelchen der Butter von einer doppelbrechenden Randschicht umgeben. Nach King[84]) besteht diese Schicht aus Molekülen von schwerschmelzbarer Butterfettfraktion, die senkrecht zur Kügelchen-Oberfläche orientiert sind. Möglicherweise besteht diese Randschicht (bei etwa 18° C) aus 200—300 Lagen von orientierten Triglyzeridmolekülen. Diese Schicht, die durch die Ausübung eines gewissen Druckes auf die Kügelchen zu entstehen scheint, gibt den Fettkügelchen ihre Widerstandsfähigkeit gegen mechanische Einwirkungen (beim Kneten der Butter; beim „Verdünnen" der Butter mit Butteröl zwecks Zählung und Messung der Fettkügelchen). Der Prozentgehalt des kügelchenförmigen Fettes in der Butter schwankt zwischen weiten Grenzen, von etwa 20 bis 60% (King[85]), Mohr und Baur[86])). Die Bestimmung des Anteils am kügelchenförmigen Fett geschieht nach einer von King[85]) angegebenen Methode durch die Messung und Zählung der Fettkügelchen in mit Hilfe des Butteröls „verdünnter" Butter bei genau einzuhaltenden Temperaturbedingungen. Ein Teil der

Fettkügelchen enthält außer der doppelbrechenden Schicht noch kleine Fettkriställchen (Nädelchen). Nach Mohrs[87]) Auffassung bildet das Fett unter gewissen Bedingungen in Butter ein Gel, wo äußerst feine Fettkriställchen im Butteröl dispergiert sind. Dieses Gel zeigt auch thixotrope Eigenschaften.

Was die wässerige Phase der Butter anbelangt, so werden nach Rahn und Sharp[88]) die kleineren Wassertröpfchen mit dem Durchmesser 1—15 μ während der Butterung in die Butterkörnchen eingeschlossen und sie bestehen deshalb aus unverdünnter Buttermilch. Sie machen etwa die Hälfte des Gesamtwassers der Butter aus. Die größeren Tropfen, mit Durchmesser 15—100 μ und über 100 μ, sind nur zum Teil während des Butterns, hauptsächlich aber beim Waschen, Salzen und Kneten in die Butter eingeschlossen worden. Sie bestehen im wesentlichen aus Waschwasser. Diese Annahme von Rahn und Sharp wurde neuerdings von Tuomainen[89]) durch mikroskopische Beobachtungen an mit verschiedenen Indikatoren gefärbten Wassertröpfchen der Butter bestätigt. Möglicherweise enthalten auch die Hüllen der Fettkügelchen etwas Wasser, das ungeachtet seiner geringen Menge jedoch eine wichtige Rolle zu spielen scheint (Mulder[90])). Die wässerige Phase und die Grenzfläche Wasser-Fett sind Stellen von verwickelten chemischen und mikrobiologischen Reaktionen, deren Zwischen- bzw. Endprodukte Anlaß geben können zu verschiedenen Geruchs- und Geschmacksfehlern der Butter. King[71]) hat seinerzeit vermutet, daß diese Grenzflächen-Reaktionen durch Orientierung der Fett- bzw. Phosphatidmoleküle beeinflußt werden können. Auch Loftus Hills und Conochie[91]) haben neuerdings die Wichtigkeit der Grenzflächen und der Orientierungserscheinungen daselbst bei den oxydativen Veränderungen in der Butter hervorgehoben.

Der Fettanteil der Butter (die Fettkügelchen und das „freie" Fett) ist von entscheidender Bedeutung bei Konsistenzeigenschaften der Butter. Mohr und Wellm[92]) verstehen unter der Konsistenz alle Festigkeitseigenschaften der Butter, und zwar — die Härte, die Viskosität, die Plastizität und Elastizität, die Dehnbarkeit und Zerreißfestigkeit, die Schnittfestigkeit und Verformbarkeit und das Schmieren (Haftfestigkeit). Da der Fettanteil der Butter gegen die Temperaturveränderungen empfindlich ist, werden auch die Konsistenzeigenschaften der Butter von der Temperatur stark beeinflußt. So z. B. fand Wode[74]), daß die Härte der Butter bei 10° C etwa zehnmal größer war als bei 20° C. Kruisheer, den Herder, Krol und Mulders[93]) stellten fest, daß der „yield value" der Butter, der der Härte parallel geht, bei Temperatursteigerung von 12,7° C bis 26,4° C 50 mal kleiner wurde.

Die Härte der Butter ist in erster Linie von der chemischen Zusammensetzung des Butterfettes, nämlich vom Gehalt an flüssigen, ungesättigten Fettsäuren (gemessen an der Jodzahl) abhängig (Haglund, Wode und Olsson[94])). Im Winter, in Abhängigkeit von der Fütterung, ist der Gehalt an flüssigen Fetten niedrig und das Fett hart, im Sommer dagegen der Gehalt an flüssigen Fetten groß und die Härte klein. Daneben aber spielt die Herstellungsweise der Butter eine nicht zu unterschätzende Rolle. Wode[74]),[95]),[96]) verwendete die Auffassung von King über die Struktur der Butter, um den Einfluß der Herstellungsweise auf die Härte der Butter klarzustellen. Er betrachtete folgende drei Faktoren als ausschlaggebend für die Härte: 1. die Menge des „freien" Fettes, 2. der Gehalt des „freien" Fettes an Fettkristallen, und 3. die Steifheit der Fettkügelchen. Auch Storgårds[76]),[97]) hat die Auffassung von King in Betracht gezogen — zur Erklärung der Konsistenzfehler in finnischer Butter und Bekämpfung derselben. Samuelsson[75]),[98]) diskutiert ausführlich den Zusammenhang zwischen Struktur und Konsistenz der Butter. Seiner Ansicht nach hat 1. die Menge des „freien" Fettes, und 2. seine Zusammensetzung hinsichtlich des flüssigen und festen Anteils einen großen Einfluß auf die Konsistenz der Butter. Diese zwei Faktoren sind ihrerseits von folgenden Herstellungsmomenten abhängig: 1. Die Intensität der Rahmkühlung, 2. die Art und Weise der Rahmkühlung, und 3. die Intensität des Knetens. Hedemann[99]),[100]) versuchte die Konsistenzbeeinflussung durch besondere Knettechniken („Schneckenfahrt" beim Kneten; „warmes" Kneten im kubischen Metallbutterfertiger) mit Struktur der Butter in Zusammenhang zu bringen. In einer neueren Arbeit[101]) behandelt er verschiedene Butterherstellungsmethoden (für Sommer- und Winterfett) auf Grundlage der Butterstruktur. Ebenso gingen Kruisheer und Mitarbeiter[93]) bei der Ausarbeitung eines Apparats für die Härtebestimmung von Butter näher auf den Zusammenhang zwischen Konsistenz und Struktur der Butter ein.

Die gleich nach dem Herstellen ziemlich weiche Butter wird beim Stehen härter („Nachhärten"). Nach Storgårds[76]) zeigte eine Butter gleich nach der Herstellung einen Härtegrad von 145 (bei 12° C), während nach 12stündigem Stehen die Härte bis 300 (bei 14° C) gestiegen war. Mulder[102]), der die Nachhärtung ausführlich untersuchte, fand noch größere Unterschiede (manchmal bis 20maliges Steigen der Härte). Er nennt folgende Ursachen für die Nachhärtung: 1. Thixotropie, 2. Kristallisierung des untergekühlten Fettes, und 3. Rekristallisation. Thixotropische Erscheinungen bei der Nachhärtung wurden dadurch nachgewiesen, daß die Butter nach der ersten Nachhärtung wieder weich wurde, falls man sie von neuem durchknetete. Beim Stehen wurde sie dann wieder hart, obgleich etwas weniger als das erste Mal. Diese Behandlung konnte noch das zweite und dritte Mal wiederholt werden. Die Nachkristallisierung trat besonders hervor bei der Butter, die aus mäßig gekühltem Rahm bereitet war. Es wurde angenommen, daß die Fettkristalle dabei zusammenwachsen und ein „Gerüst" bilden. Die Nachhärtung ist ein asymptotischer Prozeß, der bis $^1/_2$—3 Monate dauern kann. „Gerüste" aus Fettkristallen, die der Butter eine größere Härte verleihen und sie mitunter bröckelig machen, können sich auch dann bilden, wenn eine schon nachgehärtete Butter erwärmt und dann wieder gekühlt wird (Mulder[103])). Bei der Erwärmung verschwinden die Fettkügelchen in der Butter.

Mit Aufkommen von einer Reihe kontinuierlicher Butterbereitungsverfahren in den letzten Jahren ist die Frage über die Struktureigentümlichkeiten und damit verbundenen Eigenschaften dieser neuen Butterarten in den Vordergrund gerückt worden.

Die Untersuchungen von Mohr[104]) und von King und Fritz[105]) zeigten, daß in der Butter von der Fritz-Butterungsmaschine sowie in der Butter vom Alfa-Verfahren das Fett die kontinuierliche Phase war. Ebenso wie im Falle der gewöhnlichen Butter waren auch hier in dieser kontinuierlichen Fettphase („freiem" Fett) die Fettkügelchen und die Wassertröpfchen dispergiert. Jedoch waren auch gewisse Unterschiede in der Struktur vorhan-

den, was zu erwarten war wegen der Verschiedenheiten in diesen Verfahren. So zeichnet sich die Alfa-Butter durch ihre sehr feine Wasserverteilung aus (Mohr und Eysank[106]). Während in gewöhnlicher Butter die größeren Wassertröpfchen einen Durchmesser von 20 μ und darüber haben, enthält eine normal hergestellte Alfa-Butter Tröpfchen, deren Durchmesser höchstens 5—7 μ beträgt (Mohr und Eysank[106]), Mohr[107]). Dieser feinen Wasserverteilung wird von Mohr große Bedeutung zugemessen hinsichtlich der Haltbarkeit der Butter gegenüber bakteriologischen Ursachen, da sich die Bakterien in diesen kleinen Tröpfchen nicht so stark oder überhaupt nicht vermehren können und auch keine größeren Mengen von fett- bzw. eiweißspaltenden Enzymen bilden können. Enthält aber die wässerige Phase z. B. Kupfer, das ein starkes Pro-Oxydant für das Butterfett darstellt, so ist die feine Wasserverteilung von Nachteil, weil durch sie die Grenzfläche Wasser-Fett ansehnlich vergrößert wird und damit auch die Angriffsfläche gegen das Fett. Es muß damit die Anwesenheit des Kupfers in dieser Butterart möglichst vermieden werden.

Im Gegensatz zur gewöhnlichen Butter kann man bei Alfa-Butter Doppelemulsion-Bildung antreffen. Mikrophotographien solcher Doppelemulsionen bringen Mohr und Eysank[106]), Mohr[107]) und Wauschkuhn[108]). Nach Wauschkuhn kommt die unvollkommene Emulsions-Umkehr, die zu Doppelemulsionen führt, dadurch zustande, daß die Butterbildung durch mechanische Bearbeitung vollzogen wird, wenn erst ein Teil des Fettes gehärtet ist.

Die Fettkügelchen in der Fritz-Butter sind bei bestimmten Umständen (besonders bei kleineren Durchlaufsmengen des Rahms durch die Maschine) deformiert (King[85]), [109])).

Die physikalisch-chemischen Grundlagen der sogen. Separierungsmethoden zur kontinuierlichen Butterbereitung, wobei auch auf die Strukturfrage eingegangen wird, werden im Generalbericht von King[110]) über die kontinuierliche Butterung (anläßlich des Stockholmer Kongresses) näher besprochen (vgl. auch den Kongreß-Bericht von King[111]) über die physikalisch-chemischen Grundlagen des Alfa-Verfahrens).

An neueren Zusammenfassungen über die Struktur der Butter sind diejenigen von Mulder[112]) und von Mohr[113]) hervorzuheben.

Butterschmalz

Das Butterschmalz ist als das letzte Glied in der stufenweisen Konzentrierung des Milchfettes anzusehen. Es besteht aus beinahe reinem Butterfett. Das Butterfett (bei gewöhnlicher Temperatur) stellt einen Teig von Fettkristallen in Butteröl vor. Nach Ritter[114]) muß eine einwandfreie eingeschmolzene Butter (Butterschmalz) fein kristallisiert sein. Solch ein Erzeugnis ist bei gewöhnlicher Temperatur fest und scheidet kein Butteröl aus, wie es der Fall mit einem grobkristallinisch erstarrten Fett ist. Um eine möglichst feine Kristallisation zu erhalten, schlägt Ritter das Impfen des etwas unter dem Schmelzpunkt abgekühlten Fettes mit Kristallkeimen in Gestalt von festem Butterfett vor. Das Impfmaterial muß natürlich möglichst feinkristallin sein, und die Impftemperatur sollte etwas über 30° C liegen. Ritter[115]) untersuchte nun näher das Kristallisationsbild bei grober und feiner Kristallisierung des Fettes und bringt dazu eine Reihe von instruktiven Mikrophotographien. Grobkristallisiertes Butterfett besteht aus zu igelförmigen, kugeligen Gebilden vereinigten Kristallnädelchen, die in Butteröl aufgeschwemmt sind. Solches Fett ist bei gewöhnlicher Temperatur noch ziemlich flüssig. Feinkristallisiertes Fett enthält keine kugeligen Gebilde, sondern feine Nädelchen, die ganz unregelmäßig in Butteröl verteilt liegen und miteinander verfilzt sind. Die Festigkeit solchen Fetts ist viel größer als des grobkristallinischen Fettes. Ähnliche Mikrophotographien bringen auch Mohr und Eysank[116]).

Ein besonderes Butterfett-Erzeugnis wurde in letzten Jahren in Australien als sogen. „Butterkonzentrat" auf den Markt gebracht (besonders für tropische Länder). Das ist eine Mischung von Butterfett mit gehärtetem Erdnußöl, Magermilchpulver und Salz, die mit Wasser zu einer butterartigen Emulsion aufgemacht werden kann. Nach Wiley und Loftus Hills[117]) bekommt man bei der Kühlung des Butterkonzentrats im allgemeinen Nädelchen-Rosetten. Unter gewissen Umständen aber entstehen kugelförmige Gebilde, die etwas den Fettkügelchen gleichen. Nach King[118]), sind diese von Wiley und Loftus Hills als „Pseudo-Fettkügelchen" bezeichneten Gebilde von einer doppelbrechenden Schicht umgeben.

Buttermilch

Die verwickelten kolloidchemischen und oberflächenchemischen Vorgänge bei der Butterung spiegeln sich auch in der Struktur der Buttermilch wider. So z. B. kommt das Fett in der Buttermilch (Süßrahm-Buttermilch enthält etwa 0,8—1,0% Fett, Sauerrahm-Buttermilch 0,3—0,5%) in verschiedenen Verteilungsformen vor (Mulder[119])), und zwar, als 1. ursprüngliche Fettkügelchen, die nicht zum Butterkorn zusammengeschlossen wurden, 2. Bruchstücke von Fettkügelchen und Fettkügelchengruppen, 3. kolloides Fett und 4. fettähnliche Stoffe (Phosphatide Sterole). Die interessanteste von diesen Formen ist das kolloide Fett, das zuerst von van Dam und Holwerda[120]) angenommen wurde. Es wird gebildet, wenn aus einem an ein Luftbläschen anhaftenden Fettkügelchen ein Teil des Butteröls auf die Grenzfläche Plasma-Luft ausgespreitet wird und diese Fettgrenzschicht beim Sprengen des Bläschens in kleine Teilchen zersplittert wird. Mulder[119]) fand, daß die Buttermilch aus süßem Rahm mehr kolloides Fett enthielt als die Buttermilch aus saurem Rahm, und ebenso die Buttermilch aus Rahm mit größerem Fettgehalt. Auch die Buttermilch aus wenig gekühltem Rahm enthielt viel davon.

Durch die Ausspreitung des flüssigen Fettes auf die Luftbläschen-Grenzflächen während der Butterung und durch das Übergehen dieses flüssigen Fettes in die Buttermilch, ist die Buttermilch angereichert an flüssigem Fett. Die dadurch verursachte Erhöhung der Jodzahl in dem Buttermilchfett im Vergleich zum Butterfett wurde zuerst von van Dam[121]) festgestellt. Storgårds[122]) untersuchte dann den Sachverhalt näher bei verschiedenen Butterungsbedingungen. Dabei konnte er Unterschiede bis zu 12,9 Jodzahl-Einheiten feststellen. Da bei der Butterung auch eine Lezithinanreicherung in der Buttermilch stattfindet (wegen einer teilweisen Freigabe des Lezithins aus den Fettkügelchenhüllen), schreibt Sandelin[123]) die Erhöhung der Jodzahl in dem Buttermilchfett dem erhöhten Gehalt an Lezithin zu.

Auch der Zustand des Kaseins in der Buttermilch ist verändert. Erhitzt man die Buttermilch aus saurem Rahm, so bildet sich ein feinkörniges Gerinnsel, während das beim Erhitzen von saurer Magermilch erhaltene Gerinnsel sehr grobkörnig ist.

Käse

Die Struktur des Käses, ihre Beeinflussung durch die biochemischen Veränderungen im Käse und ihr Zusammenhang mit den rheologischen Eigenschaften des Käses ist im Falle von einem typischen Hartkäse, Emmentaler Käse, recht ausführlich von Koestler untersucht worden. Zahlreiche Beiträge dazu finden sich in Landwirtsch. Jahrbuch d. Schweiz und in Schweiz. Milch-Ztg. Jahrgänge 1931—1949 veröffentlicht. In seinem Kongreßbericht[124]) faßt er seine Untersuchungen zu einem abgerundeten Bilde zusammen, die Ausbildung der Struktur durch verschiedene Stadien der Käseherstellung verfolgend. Die folgende kurze Übersicht bezieht sich auf den Emmentaler Käse.

Die bei Labgerinnung der Milch gebildete Gallerte besteht aus einem Strukturnetz von Eiweißteilchen. Die Zerkleinerung der Labgallerte hat den Zweck, die Oberfläche für den Austritt der Molke zu vergrößern. Beim Rühren und Nachwärmen des Bruches setzt die Synärese im Käsekorn ein. Das Käsekorn besteht aus Molke, Fett, Eiweiß — Verbindung des Parakaseins mit Kalzium und Phosphorsäure — und Spuren anderer Bestandteile, wobei das Wasser die kontinuierliche Phase ist. Das Fett dient zur Lockerung des Eiweißnetzes. Der Milchzucker nimmt indirekt an der Gestaltung des Teiges teil durch seine Gärprodukte. Der durch Zusammenpressen der Bruchkörner erhaltene frische Käseteig hat die gleiche Zusammensetzung wie die Körner — mit Ausnahme der beim Pressen mit der Molke abfließenden Stoffe — und besitzt zwei Strukturformen — 1. Netzstruktur (Grenzlinien der Bruchkörner) und 2. schwammartige Feinstruktur (bedingt durch die besondere Anordnung der Parakaseinverbindung). Diese beiden Formen können durch geeignete Färbeverfahren erkennbar gemacht werden[125]). Durch die biochemischen Vorgänge bei der Reifung werden die Teigeigenschaften verändert. Bei der Milchsäuregärung geht der Teig aus dem weißlockeren über in einen durchscheinend-speckigen Zustand (Dispersitätsverfeinerung). Zu viel Milchsäure verursacht einen kurzen, bröckligen Teig, zu wenig Milchsäure einen hart-zähen Teig. Nach beendigter Lochbildung — Propionsäuregärung — kann am Teige eine Verringerung von Zerreißfestigkeit, Elastizität und Druckachgiebigkeit nachgewiesen werden (Dispersitätsvergröberung). Ein normaler Teig beim reifen Emmentaler Käse wird durch eine nicht allzu hohe Quellbarkeit, geringe Fettlässigkeit, ein hochgradiges Wasserbindungsvermögen, hohe Elastizität und mäßige Festigkeit charakterisiert. Mit Älterwerden verliert der Teig immer mehr an Elastizität, Quellungsvermögen und Fettdurchlässigkeit und gewinnt an Festigkeit.

Ein interessantes und wichtiges Kapitel bei der Herstellung von Emmentaler Käse ist die Lochbildung. Clark[126]) zeigte — mit Hilfe der Anfärbung der Käsekörner mit Kongorot — daß im Falle von normaler Lochbildung die Löcher sich zwischen den Körnern bildeten (die inneren Wände der Löcher waren gefärbt). Im Falle sogen. Nißler-Käse (zahlreiche kleine Löcher) bildeten sich die Löcher außerdem durch Zerreißen der Körner (die Wände waren nicht immer gefärbt). Die Löcher bilden sich nicht immer auf denselben Stellen, wo das Gas (CO_2) entsteht, sondern an besonders begünstigten Stellen („Gaskeime"). Es wird zugegeben, daß der Entstehungsort eines Lochs, seine Wachstumsgeschwindigkeit und seine endgültige Größe von vielen Faktoren abhängig ist (Textur des Käses, Permeabilität des Käses für Gas, Proteolysis, Einfluß des Fettgehaltes auf die Oberflächenspannung der Lochoberfläche u. a.). Diese Angaben von Clark wurden durch Hostettler[127]) bestätigt, der eine Reihe von ausgezeichneten Mikrophotographien über die Lochbildung bringt. Nach Hostettler spielen die rheologischen Eigenschaften des Käseteigs (plastisches Fließen, Formelastizität, Reißfestigkeit) bei Ausbildung wohlgeformter Löcher eine hervorragende Rolle.

Unter gewissen Umständen (und bei Temperaturen über 15° C) scheidet sich das Fett in dem Emmentaler Käse auf der Käseoberfläche ab. Dieser Vorgang — das Fettschwitzen — der etwas an das Ausölen bei der Butter erinnert (vgl. Butter) wurde von Koestler[128]) näher untersucht. Diese Eigenschaft wechselte nicht nur von Käse zu Käse, sondern auch bei verschiedenen Partien ein und desselben Käses. Im allgemeinen scheinen die besonders weichen Teige mehr Neigung zum Fettschwitzen aufzuweisen.

Die Struktur der holländischen Käsearten — Edamer und Gouda — wurde von Hekma[129]) untersucht. Gefriermikrotomschnitte, die mit Differentialfärbung behandelt wurden, zeigten, daß der Käse von einem Kanalsystem durchsetzt ist, und zwar werden die Bruchkörner von Kanälen umsponnen. Die Stellen, an denen mehrere Bruchteilchen eckig zusammenstoßen, bilden offenbar Vorzugsstellen für die Entstehung von Öffnungen und Löchern. Die Fettkügelchen waren zum größten Teil noch einzeln in den Bruchteilchen vorhanden, auch in älteren Käsen, während sie zum anderen Teil zusammengeflossen waren oder Klümpchen bildeten. In den Kanälen fanden sich nur spärliche Fettkügelchen. Der Inhalt der Kanäle besteht wahrscheinlich aus Molken, und das Kanalsystem spielt möglicherweise eine wichtige Rolle beim Wasser- und Stoff-Wechsel im Käse.

Bei Herstellen des Schmelzkäses werden verschiedene sogen. Schmelzsalze oder Richtsalze (Phosphate, Zitrate u. a.) der Käsemasse zugegeben, um das Fett in feinverteiltem Zustande zu erhalten. Nach Habicht[130]) hat die Richtlösung die Aufgabe, möglichst rasch und viel von Käseeiweiß zu lösen, um das durch das Schmelzen enthüllte Fett wieder einzuhüllen. Mit dem Fortschreiten des Schmelzprozesses geht der Käse in ein konzentriertes Sol über, das beim Erkalten in ein Gel umgewandelt wird. Kieferle[131]) verfolgte die Vorgänge beim Käseschmelzen mikroskopisch. Seine Mikrophotographien zeigen, daß in den ersten Stadien des Schmelzens das Fett zu großen Tropfen zusammenfließt, die aber im weiteren Laufe des Prozesses wieder zu kleinen Kügelchen zerteilt werden.

Schrifttum

[1]) H. Mulder, XII. Internat. Milchwirtschaftskongr. Stockholm **6**, 69 (1949).
[2]) Chr. Barthel, Milchz. **32**, 337 (1903).
[3]) O. Rahn, Milchwirtschaftl. Forschg. **2**, 383 (1925).

4) H. H. Weigmann, Milchwirtsch. Forschg. 1, 259 (1927).
5) A. van Kreveld, Recueil. Trav. chim. Pays Bas **61**, 29 (1942).
6) W. van Dam, Opstellen over moderne zuivelchemie. 2. Aufl. **1922**.
7) A. H. Rishoi und P. F. Sharp, J. Dairy Sci. **21**, 399 (1938).
8) H. Mulder, Versl. Landbk. Onderz. **48**, 57 (1942).
9) H. Mulder und J. H. B. Kleikamp, Versl. Landbk. Onderz. **51**, 75 (1946).
10) E. L. Jack und J. R. Brunner, J. Dairy Sci. **26**, 169 (1943).
11) W. Adriani und A. F. Tamsma, Versl. Landbk. Onderz. **51**, 1 (1945).
12) G. Koestler, Landw. Jahrb. d. Schweiz **940**, 186.
13) W. Mohr, Molk.-Z. **1939**, 88.
14) V. N. Krukovsky, J. Dairy Sci. **25**, 297 (1942).
15) N. King, Milchwiss. **4**, 250 (1949).
16) E. W. Bird, D. F. Breazale und E. R. Bartle, Iowa State College of Agric. Res. Bull. **937**, 227.
17) L. S. Palmer, J. Dairy Sci. **27**, 471 (1944).
18) H. Mulder, Problemen en resultaten bij wetenschappelijk zuivelonderzoek. I. (Haag 1947).
19) H. F. Wiese und L. S. Palmer, J. Dairy Sci. **15**, 371 (1932).
20) L. S. Palmer und H. F. Wiese, J. Dairy Sci. **16**, 41 (1933).
21) H. F. Wiese und L. S. Palmer, J. Dairy Sci. **17**, 29 (1934).
22) C. E. Rimpila und L. S. Palmer, J. Dairy Sci. **18**, 827 (1935).
23) R. Jenness und L. S. Palmer, J. Dairy Sci. **28**, 611 (1945).
24) R. Jenness und L. S. Palmer, J. Dairy Sci. **28**, 653 (1945).
25) E. Chargaff, Lipoproteins in: Advances in protein chemistry I (New York 1944).
26) G. Schwarz, Milchwirtsch. Forschg. **7**, 572 (1929).
27) G. Schwarz und O. Fischer, Ber. XI. Milchw. Weltkongr. Berlin 559, **2** (1937)
28) G. Schwarz und O. Fischer, Milchwirtsch. Forschg. **19**, 260 (1938).
29) W. Mohr und C. Brockmann, Milchwirtsch. Forschg. **11**, 211 (1931).
30) G. C. North und H. H. Sommer, J. Dairy Sci. **18**, 21 (1935).
31) E. L. Jack und C. D. Dahle, J. Dairy Sci. **20**, 551, 605, 637 (1937).
32) L. S. Moyer, J. Biol. Chemistry **133**, 29 (1940).
33) G. Schwarz, Neue Molk.-Z. **2**, Nr. 4 (1947).
34) E. Hansson, XII. Intern. Milchwirtschaftskongr. Stockholm **2**, 27 (1949).
35) H. Eilers, Versl. Landbk. Onderz. **50**, 1009 (1945).
36) M. G. ter Horst, Neth. Milk & Dairy J. **1**, 37 (1947).
37) T. F. Ford und G. A. Ramsdell, XII. Internat. Milchwirtschaftskongr. Stockholm **2**, 17 (1949).
38) O. F. Hunziker, Condensed milk and milk powder. 7. Aufl. (La Grange 1949), S. 366.
39) J. B. Sparks und G. Huguenin, zit. nach Hunziker, Condensed milk, S. 192.
40) O. F. Hunziker, Condensed milk, S. 276.
41) E. F. Deysher, B. H. Webb und G. E. Holm, J. Dairy Sci. **12**, 80 (1929).
42) B. H. Webb und G. E. Holm, J. Dairy Sci. **22**, 363 (1939).
43) H. H. Sommer und E. B. Hart, Wisconsin Agric. Exp. Sta. Res. Bull. **1926**, 67.
44) A. G. Benton und H. G. Albery, J. Biol. Chemistry **68**, 251 (1926).
45) Wo. Ostwald, Kolloid-Z. **100**, 2 (1942).
46) L. S. Palmer und C. D. Dahle, J. Dairy Sci. **5**, 240 (1922).
47) R. M. Washburn, J. Dairy Sci. **5**, 388 (1922).
48) L. H. Lampitt und J. H. Bushill, J. Soc. chem. Ind. **50**, 45T (1931).
49) N. King, Neth. Milk & Dairy J. **2**, 137 (1948).
50) K. Lendrich, Milchwirtsch. Forschg. **1**, 251 (1924).
51) S. T. Coulter und R. Jenness, Minnesota Agric. Expt. Sta. Techn. Bull. **1945**, 167.
52) B. Hällqvist, R. Bergström und G. Nordh, XII. Internat. Milchwirtschaftskongreß Stockholm **2**, 94 (1949).
53) H. H. Sommer und K. M. Royer, J. Dairy Sci. **10**, 416 (1927).
54) H. Jenkins und M. J. Mack, J. Dairy Sci. **20**, 723 (1937).
55) N. King, Svenska Mejeritidn. **40**, 167 (1948).
56) N. King, XII. Intern. Milchwirtschaftskongreß Stockholm **2**, 36 (1949).
57) H. H. Sommer, Market milk and related products. 2. Aufl. (Madison 1946), S. 474.
58) H. F. Wiese, J. H. Nair und R. S. Fleming, J. Dairy Sci. **22**, 875 (1939).
59) A. C. Dahlberg und J. C. Hening, N. York State Agric. Expt. Sta. Techn. Bull. **1925**, 113.
60) C. A. Getz, G. F. Smith und P. H. Tracy, J. Dairy Sci. **19**, 490 (1936).
61) H. H. Sommer, Market milk and related products. 2. Aufl., S. 489.
62) C. J. Babcock, U.S. Dept. Agric. Bull. **1922**, 1075.
63) W. S. Arbuckle, Missouri Agric. Expt. Sta. Res. Bull. **1940**, 320.
64) C. W. Decker, W. S. Arbuckle und W. H. E. Reid, Missouri Agric. Expt. Sta. Res. Bull. **1939**, 302.
65) C. W. Decker und W. H. E. Reid, Missouri Agric. Expt. Sta. Res. Bull. **1943**, 373.
66) H. Sommer, Theory and practice of ice cream making. 5. Aufl. (Madison 1946).
67) A. C. Dahlberg, N. York State Agric. Expt. Sta. Techn. Bull. **1925**, 111.
68) W. H. E. Reid und M. W. Hales, Missouri Agric. Expt. Sta. Res. Bull. **1934**, 215.
69) W. D. Keller, W. H. E. Reid, W. S. Arbuckle und C. W. Decker, J. Dairy Sci. **26**, 683 (1943).
70) H. H. Sommer, XII. Intern. Milchwirtschaftskongreß Stockholm **6**, 155 (1949).
71) N. King, Kolloid-Z. **52**, 319 (1930).
72) M. H. Fischer und M. O. Hooker, Kolloid-Z. **18**, 242 (1916).
73) O. Rahn in O. Rahn und P. F. Sharp, Physik der Milchwirtschaft. (Berlin 1928).
74) G. Wode, Meddel. No 438 fr. Centralanst. f. försöksv. på jordbruksomr. **1933**.
75) E. Samuelsson, Arsskr. f. Alnarps Lantbruks-, Mejeri- och Trädgårdsinstitut **1937**.
76) T. Storgårds, Valtion maitotalouskoelait. julkaisuja **1938**, No 3.
77) Søncke Knudsen, Forelaesninger over Mejerikemi **1932—33**, 137.

[78]) T. Storgårds, J. sci. Agric. Soc. Finland **6**, 129 (1934).
[79]) N. King, Milchwirtsch. Forschg. **8**, 423 (1929).
[80]) N. King, Milchwirtsch. Forschg. **10**, 68 (1930).
[81]) W. van Dam und W. G. Burgers, J. Dairy Sci. **18**, 45 (1935).
[82]) W. Mohr und K. Baur, Milchwiss. **3**, 17 (1948).
[83]) W. Ritter, Schweiz. Milch-Ztg. **1939**, No 54—55.
[84]) N. King, Neth. Milk & Dairy J. **4**, 30 (1950).
[85]) N. King, Neth. Milk & Dairy J. **1**, 19, 115 (1947).
[86]) W. Mohr und K. Baur, Milchwiss. **4**, 100 (1949).
[87]) W. Mohr, Molk.-Z. Hildesh. **53**, 2335 (1939).
[88]) O. Rahn und P. F. Sharp, Physik der Milchwirtschaft. (Berlin 1928).
[89]) L. Tuomainen, XII. Intern. Milchwirtschaftskongreß Stockholm **2**, 88 (1949).
[90]) H. Mulder, Problemen en resultaten bij wetenschappelijk zuivelonderzoek. **II.** (Haag 1947), 161.
[91]) G. Loftus Hills und J. Conochie, J. Counc. Sci. Ind. Res. **19**, 1 (1946).
[92]) W. Mohr und J. Wellm, Milchwiss. **3**, 234 (1948).
[93]) C. J. Kruisheer, P. C. den Herder, B. M. Krol und E. M. Mulders, Chem. Weekbl. **35**, 719 (1938).
[94]) E. Haglund, G. Wode und T. Olsson, Meddel. No 387 fr. Centralanst. f. försöksväs. på jordbruksomr. **1930.**
[95]) G. Wode, Lantbruksveckans handlingar **1934.**
[96]) G. Wode, X. World's Dairy Congress, Rome-Milan **2**, 413 (1934).
[97]) T. Storgårds, Valtion maitotalouskoelait. julkaisuja **1934**, No 1.
[98]) E. Samuelsson, Svenska Mejeritidn. **38**, 427 (1946).
[99]) H. Hedemann, Maelkeritidende **1937**, No 24.
[100]) H. Hedemann, in 24. Beretn. f. Statens Forsøgsmejeri **1939.**
[101]) H. Hedemann, Maelkeritidende **61**, No 10, 153 (1948).
[102]) H. Mulder, Versl. Landbk. Onderz. **45**, 267 (1939).
[103]) H. Mulder, Versl. Landbk. Onderz. **51**, 49 (1945).
[104]) W. Mohr, Neue Molk.-Ztg. **1946**, 65.
[105]) N. King und W. Fritz, Milchwiss. **3**, 2, 36, 75, 102, (1948).
[106]) W. Mohr und E. Eysank, Fette u. Seifen **51**, 267 (1944).
[107]) W. Mohr, XII. Intern. Milchwirtschaftskongreß Stockholm **3**, 150 (1949).
[108]) B. Wauschkuhn, Milchwiss. **4**, 78 (1949).
[109]) N. King, Nordisk Mejeri-Tidsskr. **13**, 92 (1947).
[110]) N. King, XII. Intern. Milchwirtschaftskongreß Stockholm **6**, 135 (1949).
[111]) N. King, XII. Intern. Milchwirtschaftskongreß Stockholm **3**, 180 (1949).
[112]) H. Mulder, XII. Intern. Milchwirtschaftskongreß Stockholm **2**, 81 (1949).
[113]) W. Mohr, Südd. Molk.-Ztg. **1949**, Nr. 41.
[114]) W. Ritter, Schweiz. Milch-Ztg. **1937**, No 93, 94 u. 96.
[115]) W. Ritter, Schweiz. Milch-Ztg. **1938**, No 76.
[116]) M. Mohr und E. Eysank, in Sammelschrift Butterschmalz, S. 21.
[117]) W. J. Wiley und G. Loftus Hills, XII. Intern. Milchwirtschaftskongreß Stockholm **3**, 189 (1949).
[118]) N. King, unveröffentlicht.
[119]) H. Mulder, Neth. Milk & Dairy J. **1**, 57 (1947).
[120]) W. van Dam und B. J. Holwerda, Versl. Landbk. Onderz. **40**, 175 (1934).
[121]) W. van Dam, Off. org. v. d. Alg. Nederl. Zuivelbond **1932**, No 42—50.
[122]) T. Storgårds, Valtion maitotalouskoelait. tiedonantoja **1936**, No 3.
[123]) A. E. Sandelin, Meijeritiet. Aikakausk. **1**, 1 (1939).
[124]) G. Koestler, XII. Intern. Milchwirtschaftskongreß Stockholm **5**, 9 (1949).
[125]) G. Koestler, Milchwirtsch. Forschg. **21**, 62 (1941).
[126]) W. M. Clark, J. Dairy Sci. **1**, 91 (1918).
[127]) H. Hostettler, Landwirtsch. Jahrb. d. Schweiz **1943.**
[128]) G. Koestler, Landwirtsch. Jahrb. d. Schweiz **1941**, 598.
[129]) E. Hekma, Milchwirtsch. Forschg. **3**, 350 (1926).
[130]) L. Habicht, Milchwirtsch. Forschg. **16**, 347 (1934).
[131]) F. Kieferle, Südd. Molk.-Ztg. **50**, Münchener Festschr. 42 (1929).

Tagungsberichte

Hauptversammlung des Vereins der Textilchemiker und Koloristen vom 4. bis 6. Mai 1950 in Badenweiler

Von H. Zahn (Heidelberg)

(Eingegangen am 19. Mai 1950)

Die von rund 400 Teilnehmern besuchte Tagung wurde von E. Elöd als Präsident des Vereins der Textilchemiker und Koloristen feierlich eröffnet. In seinem Übersichtsvortrag umriß er die weltwirtschaftliche Bedeutung der Textilindustrie, die Entwicklung der einzelnen Faserarten unter besonderer Berücksichtigung der Chemiefasern und des Reyons. Der zweite Teil des Vortrages war aktuellen Problemen der Faserforschung und einer Erläuterung des Begriffes „Faserschonende Textilveredlung" gewidmet, welche das Hauptthema der diesjährigen Tagung darstellte.

H. Zahn-Heidelberg: **Veränderungen der Wolle durch chemische und thermische Einwirkungen.** Es wurden Arbeiten von La Fleur, Whewell, Alexander, Harris u. a. referiert, die sich mit dem Zusammenhang zwischen chemischen und thermischen Einwirkungen und mechanisch-elastischen Eigenschaften der Wollfaser beschäftigt haben. Anschließend wurde über Arbeiten berichtet, in welchen die chemischen, röntgenographischen und mikroskopischen Veränderungen von Wolle und anderen tierischen Haaren beim Abbau in Wasser von 100° sowie beim trockenen Erhitzen an der

Luft zwischen Temperaturen von 120 und 210° systematisch erforscht wurden. Um die Konstitution der früher Wollgelatine genannten Substanzen aufzuklären, die beim Kochen von Wolle mit Wasser in Lösung gehen, wurden papyrographische Untersuchungen durchgeführt. Die Wollgelatine enthält verschiedene Polypeptide, welche nach Säurehydrolyse in dieselben Aminosäuren zerfallen, wie sie in der intakten Wollfaser vorliegen, jedoch in quantitativer Hinsicht Unterschiede zeigen. Auch die beim 24-stündigen Einlegen von Wolle in kaltes Wasser spurenweise (0,06%) in Lösung gehende Substanz wurde papyrographisch untersucht und größere Abweichungen in der Aminosäurezusammensetzung gefunden. Beim Erhitzen von Wolle und Roßhaaren auf 200° (24 Stunden an der Luft) wird Arginin, Cystin und Threonin zerstört und der C-Gehalt der Präparate erhöht.

Stadler-Ludwigshafen/Rh.: **Entwicklung und derzeitiger Stand der faserschonenden Wäsche von Wolle, besonders in saurem Medium.** Ein Überblick über die Geschichte der synthetischen Waschmittel und deren Verwendungsmöglichkeiten in der sauren und neutralen Wollwäsche. Mit Hilfe der Alkylpolyglykoläther, die nicht auf die Wollfaser aufziehen, gelang es, eine wirtschaftlich tragbare Wollwäsche durchzuführen. Schließlich wurde über die heute weit verbreitete neutrale bzw. schwach alkalische Wollwäsche berichtet. Bezüglich der Chemie der synthetischen Waschmittel wurde auf Arbeiten von Wurzschmitt verwiesen.

J. Bader-Krefeld: **Über das Schlichten.** Zusammenfassung der beim Schlichten in der Praxis auftretenden Probleme unter besonderer Berücksichtigung der kolloiden Erscheinungen beim Trocknen der Schlichtfilme sowie bei der Anwendung der Leinölschlichte.

J. Voß-Biebrich/Rh.: **Enzymatische Entschlichtung.** Überblick über den Chemismus des enzymatischen Abbaues von Stärke durch die Amylasen. Die wichtigsten Eigenschaften der Malz-, Pankreas- und Bakterienamylasen, wie Temperaturbeständigkeit in Lösung, Unempfindlichkeit gegen schwache Säuerung, Kinetik des Abbaues, werden besprochen und festgestellt, daß die Bakterienfermente die höchste Hitzebeständigkeit besitzen. Es wurden Bakterienamylasen beschrieben, die nach Stabilisierung noch bei 80° aktiv sind. Zur wissenschaftlichen Untersuchung des Grades der Entschlichtung schlägt der Vortragende die Verzuckerung der Reststärke auf der Faser und die Titration der entstehenden Zucker vor.

J. Müller-Krefeld: **Küpenfärbung von Polyamid- und Polyurethanseide.** Es wird gezeigt, daß sich Polyamid- und Polyurethanfasern mit Küpenfarbstoffen, wenn auch unter modifizierten Bedingungen gegenüber dem Färben von Zellulose, anfärben lassen. Die Oxydation der Leukoverbindungen auf der Faser ist erschwert, höhere Temperaturen sind erforderlich, und das Egalisierungsvermögen ist herabgesetzt. Besonders wurde darauf abgehoben, daß die Lichtechtheit von Küpenfärbungen auf Polyamid- und Polyurethanfasern bei einer Reihe von Farbstoffen durchaus die Echtheiten bei Zellulosefasern erreicht. Durch Vordämpfung kann die Farbaufnahme sowie das Egalisierungsvermögen und die Lichtechtheit erhöht werden.

W. Schönberger-Leverkusen: **Druckschädigung.** Beim Küpenfarbstoff- und Buntätzdruck sowie beim Weißätzen wurde eine chemische Faserschädigung beobachtet, die in einer oxydativen, durch Metallverbindungen, wie Eisen- oder Kupfersalze, katalysierten Schädigung der Zellulosefasern durch Zerfallsprodukte des Rongalits besteht. Es wurden Antioxydantien angegeben, welche diese Faserschädigung unterbinden.

W. von Berlepsch-Basel: **Anwendung der Strahlung bei der Trocknung, sowie bei der Polymerisation von Kunstharzen auf Geweben.** Nach einem Überblick über das Prinzip und die Kennzahlen der Infrarottrocknung wird ein Wolltuchtrockner mit Wärmerückgewinnung in Serie mit einem Spannrahmen beschrieben und über Erfahrungen bei der Infrarottrocknung in der Praxis berichtet, welche für die schonende Wirkung der Strahlungsmethode sprechen. Ein Laboratoriumsgerät mit beliebig variabler Strahlungsdosis und -Qualität wird beschrieben, das ein exaktes Studium der Aushärtungsvorgänge bei der Polymerisation von Kunstharzen auf Geweben erlaubt. Mit Hilfe von Dunkelstrahlern, deren Emissionsmaximum auf die wichtigsten Absorptionsbanden der jeweiligen Kunstharze abgestimmt ist, läßt sich die Wärme auf das Kunstharz selektiv richten, während die Faser selbst geschont wird.

H. Haas-Lennep: **Sonderverfahren der Gewebetrocknung.** Hierbei handelt es sich um die Infrarot-, Hochfrequenz-, Legierungs- und Heißdampf-Düsen-Trockner. Das zuletzt genannte Gerät wurde ausführlich beschrieben, es erlaubt eine starke Erhöhung der Trocknungsgeschwindigkeiten. Die Gewebe werden maximal auf 120° erhitzt. Da die Einwirkungszeiten bei dieser Temperatur jedoch nur 20 Sek. betragen, findet keine Faserschädigung statt.

G. Schwen-Ludwigshafen/Rh.: **Versuche zur Normierung der Prüfungsmethoden von Textilhilfsmitteln.**

H. Stockhausen-Krefeld: **Grundsätzliches zum Kapitel Textilhilfsmittel.**

W. Weltzien-Krefeld: **Die Arbeiten der deutschen Echtheitskommission.**

H. Barth-Leverkusen: **Über das Dämpfen von Drucken auf Baumwolle, Kunstseide und Zellwolle.** Zusammenfassung der Erfahrungen und Erkenntnisse über die Einzelvorgänge beim Dämpfen bedruckter Gewebe aus Zellulosefasern. Es wurden Meßergebnisse mitgeteilt, die sich auf die mittlere spezifische Wärme der Verdickungsmittel, die Abkühlungskurven, die Beziehungen zwischen Temperatur und Feuchtigkeitsgehalt der bedruckten Stelle, die Wasseraufnahme der Gewebe, den Einfluß des Trocknens, der Feuchtigkeit beim Lagern, die Temperatur und den Luftgehalt des Dampfes usw. beziehen.

W. Gutmann-Frankfurt/M.-Höchst: **Praktische Erfahrungen in der knitterfesten Ausrüstung.** Es werden die wichtigsten Faktoren besprochen, welche bei der Knitterfestausrüstung von Kunstseiden mit Kunstharzen zu berücksichtigen sind, zusammenfassend dargelegt.

Baier-Konstanz: **Über die Natriumchloritbleiche.** Ein Diskussionsvortrag über neuere praktische Erfahrungen in der Anwendung des Natriumchlorites zum Bleichen von Textilien. An der Diskussion beteiligten sich besonders die Herren Elöd, Kehren, Christ, Herget, Cellarius, Muhr und Vieweg.

Bücherbesprechungen

Quimica coloidal del suelo. I. Fenómenos de superficie. — (Kolloidchemie des Bodens. I. Grenzflächenerscheinungen). Von M. Tschapek — Instituto Nacional des Investigaciones de las Ciencias Naturales, Buenos Aires. X, 344 Seiten mit 119 Abb. (Buenos Aires 1949, Imprensa y Casa Editora „Com").

Die einleitenden Kapitel enthalten eine allgemeine Einführung in die Grundlagen der Grenzflächeneigenschaften, Grenzflächenspannung und -kräfte, Adsorption und ihre quantitative Darstellung. In den folgenden speziellen Abschnitten werden die Eigenschaften der Bodenkolloide dargestellt und die wichtigsten Methoden der Untersuchung und Kennzeichnung umrissen. Kapitel III gibt einen Überblick über die Entstehung der Bodenminerale. Ihre Kennzeichnung durch röntgenographische und elektronenmikroskopische Untersuchung wird beschrieben, ferner ältere Verfahren, wie thermischer Abbau, Sorptionsmessungen u. a. Die Grundlagen der Schlämmanalyse werden dargestellt. Kapitel IV ist dem umfangreichen Gebiet des Ionenaustausches gewidmet. Bemerkenswert ist ein besonderer Abschnitt (Kapitel V) über Donnan-Gleichgewichte ohne Membran. Eingehend werden in Kapitel VI die Wechselwirkungen zwischen Bodenkolloiden und Wasser mit ihren Begleiterscheinungen, Quellung, Schrumpfung, negativer Adsorption u. a. geschildert, während Kapitel VII und VIII entsprechendes für Dämpfe und Gase bringen. Kurz wird auch (Kapitel IX) auf die Wechselwirkung zwischen Bodenmineralen und Bakterien eingegangen. Die physikalisch-chemische Wechselwirkung zwischen Bodenkolloiden als Grundlage der bodenkundlich wichtigen Aggregatbildung (Struktur) umfaßt ein letzter Abschnitt (Kapitel X). Das Werk stellt eine gute und neuzeitliche Einführung in ein Gebiet dar, das selten eine zusammenfassende Darstellung erfuhr.

Kuron (Speyer)

Industrial Rheology and Rheological Structures. (Industrielle Rheologie u. rheologische Strukturen). Von H. Green-Easton, Penns. XII/311 Seiten mit 78 Abbildungen (New York, John Wiley & Sons, Inc., London, Chapman & Hall, Ltd. 1949), Preis geb. $ 5.50.

In allen Zweigen der plastische Massen verarbeitenden Industrien spielen Fließvorgänge aller Art eine überragende Rolle. Daher sollte man meinen, daß exakte rheologische, d. h. fließkundliche Untersuchungen — seien sie nun im Zuge wissenschaftlicher Arbeiten oder als Betriebskontrollen angewendet — in den Laboratorien dieser Industrien täglich geübt werden. Man ist aber erstaunt, im allgemeinen auf eine gewisse Verständnislosigkeit fließkundlichen Methoden und Betrachtungen gegenüber zu stoßen. Das mag einerseits darauf zurückzuführen sein, daß weder rheologische Probleme noch Methoden den Gegenstand chemischer Vorlesungen an unseren Hochschulen bilden, weil kolloid-chemische Lehrstühle, deren Aufgabe die Pflege der Fließkunde wäre, kaum vorhanden sind. Andererseits wird dieser Mangel an Verständnis aber auch in der Schwierigkeit des noch neuen und in der Entwicklung begriffenen Gebietes liegen.

Es ist nun bemerkenswert, daß dieses Dilemma — wie aus den Ausführungen des Autors vorliegender Monographie hervorgeht — nicht nur in Deutschland sondern ganz offensichtlich auch in den anglo-amerikanischen Ländern besteht. Das Buch will hier helfen, muß aber gleich auf die außerordentliche begriffliche und auch phänomenologische Verworrenheit des Gebietes hinweisen, wenn es sich im Zuge der fachlichen Abhandlung der Rheologie und der mit ihr in Zusammenhang stehenden strukturchemischen Fragen in besonders eingefügten Abschnitten an den Fachmann im Laboratorium, den Mann des Betriebes und den Leiter des Werkes wendet, um die Kluft zu überbrücken und die Unklarheiten zu beseitigen, die zwischen den Dreien bei Anschauung der Rheologie bestehen.

Das Buch wendet sich eben ausdrücklich an alle diejenigen, die in der Praxis mit rheologischen Problemen in Berührung kommen, und stellt tatsächlich eine klare Einführung in das Gebiet vor, zumal mit Nachdruck auch auf die Schwierigkeiten hingewiesen wird, denen man bei der Interpretierung rheologischer Vorgänge begegnen kann. Die Schrift wird in Deutschland sicherlich begrüßt werden, da nach Wissen des Referenten hier eine entsprechende Darstellung wohl nicht besteht.

W. Scheele (Hannover)

Grundriß der allgemeinen und physikalischen Chemie. Von W. Feitknecht-Bern, 371 S., 78 Abbildungen (München 1949, Ernst Reinhardt Verlag), Kart. DM 4,90.

Das vorliegende Buch ist in der Sammlung Reinhardts Grundrisse erschienen. Entsprechend der Aufgabe eines Grundrisses muß das Wesentliche eines Wissensgebietes in kürzester Form dargelegt werden. Dies ist dem Verfasser gelungen, wobei er von den makroskopischen Erscheinungen ausgeht, um daraus die allgemeinen Gesetzmäßigkeiten abzuleiten. Auf mancherlei Gebieten wurden auch die neuesten Entwicklungen berücksichtigt. So finden wir neben der Behandlung der üblichen klassischen Kapitel der physikalischen Chemie auch solche, die den Atomkern, die innere Elektronenhülle, die Außenelektronen sowie den Gesamtbau der Elektronenhülle oder die verschiedenen Arten der chemischen Bindung betreffen. Der für kolloidchemische Fragen interessierte Leser findet ein Kapitel „Kolloide Systeme" von 23 Seiten, das unter Verzicht auf Einzelheiten als eine kurze und allgemein orientierende Einführung betrachtet werden kann.

Das Büchlein bietet jedem Leser etwas, der sich über den derzeitigen Stand der Grundlagen dieser Wissenschaft informieren möchte, sowohl dem Studierenden als auch dem Fachkollegen.

H. Erbring (Köln)

Einführung in die organisch-technische Chemie. Von W. Langenbeck-Rostock. VIII/103 Seiten mit 41 Abbild. (Dresden und Leipzig 1949, Verlag von Theodor Steinkopff). Preis geheftet DM 9.—

Das anspruchslose Büchlein will nicht etwa die ausführlicheren Lehrbücher der Chemischen Technologie ersetzen, sondern im Gegenteil zu ihnen hinführen. Der Verfasser wurde dabei von der Erfahrung geleitet, daß der Anfänger durch die Fülle des gebotenen Tatsachenmaterials und durch komplizierte technische Zeichnungen leicht in Ver-

wirrung gerät. Dem Autor kam es hauptsächlich darauf an, dem Studenten den grundsätzlichen Erfindungsgedanken zu vermitteln und durch möglichst einfache Abbildungen das Wesentliche der apparativen Hilfsmittel zu veranschaulichen. Besonderer Wert wurde auf die Darstellung der allgemeinen Prinzipien gelegt (Gegenstromprinzip, kontinuierliche Arbeitsweise, Katalyse usw.).

Das Büchlein erfüllt den Zweck, für den es geschrieben wurde, in ausgezeichneter Weise.

Anschütz (Würzburg)

Fortschritte der chemischen Forschung, 1. Bd. Heft 1/2 mit 92 Textabbildungen, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1949, Springer-Verlag, Preis DM 36,—.

Das vorliegende Heft eröffnet eine neue Publikationsreihe, herausgegeben von: F. G. Fischer-Würzburg, H. W. Kohlschütter-Darmstadt, Kl. Schäfer-Heidelberg, Schriftltg.: H. Mayer-Kaupp-Heidelberg. Das Ziel ist weit gesteckt, von Themen der präparativen Chemie (H. W. Kohlschütter, Über die Chemie der Silikone) über Arbeiten methodischen Charakters (Lyman C. Craig, Counter current distribution and some of its applications) bis zu Arbeiten biochemischer Richtung einerseits, wie neben dem letztgenannten Beitrag die Referate von John T. Edsall, The size and shape of protein molecules, H. H. Inhoffen und F. Bohlmann, Synthesen in der Carotinoid-Chemie seit 1939, Th. Wieland, Die Trennung und Bestimmung der natürlichen Aminosäuren, und Arbeiten theoretisch-physikalischer Richtung (Kl. Schäfer, Probleme der Wärmeleitung in Gasen bei niedrigem Druck und der Energieübertragung an festen Oberflächen, E. Müller, Über den Radikalzustand ungesättigter Verbindungen).

Allein dadurch, daß die einzelnen Berichte einen kritischen Überblick über die Fortschritte der letzten 10 Jahre zu geben versuchen, bieten sie dem Leser wertvolles Material an Stoff und Literatur. Die Wichtigkeit der meisten der behandelten Themen braucht nicht besonders betont zu werden; fast alle dürfen wohl auf das Interesse der Leser dieser Zeitschrift rechnen.

Im ganzen ein Unternehmen, das zur Orientierung und zum Nachschlagen gleich wertvoll sein wird, besonders wenn (hoffentlich!) dem abgeschlossenen Band ein Sachregister beigegeben sein wird.

W. Jost (Marburg)

Lebensproblem und Katalyse. Von Alwin Mittasch-Heidelberg. (Band 1 der Schriftenreihe **„Forschung und Humanität“,** herausgegeben von H. Schüler), 151 Seiten mit 5 Abbildungen. (Ulm/Donau 1947, J. Ebner-Verlag). Preis geheftet DM 6,80.

Der Band beginnt mit einem Vorwort und einer Einführung aus der Feder des Herausgebers. Es folgt als Hauptstück der Aufsatz von Alwin Mittasch „Die Stellung der Katalyse im Lebensgeschehen“ mit „klassischen Dokumenten aus der Geschichte der katalytischen Forschung“ (Aufsätzen von Jakob Berzelius, Robert Mayer, Wilhelm Ostwald und Paul Sabatier). Den Beschluß bildet ein Beitrag des stark biologisch eingestellten amerikanischen Kolloid-Chemikers Jerome Alexander „Katalyse in der Industrie, Biologie und Medizin“ (Übersetzung aus dem Englischen).

Es war ein glücklicher Gedanke des Herausgebers, seine Schriftenreihe mit diesem Bande zu eröffnen, den ein Großmeister der Katalyse, Alwin Mittasch, geschrieben und zusammengestellt hat. Das Buch bietet einen tiefen Einblick in das Lebensgeschehen und ist dazu geeignet, auch breitere Kreise zu interessieren und damit einer Erziehung zur Humanität den Weg zu bereiten.

Anschütz (Würzburg)

Die organischen Katalysatoren und ihre Beziehungen zu den Fermenten. Von Wolfgang Langenbeck-Rostock. 2. Auflage, VIII/136 Seiten mit 8 Textabbildungen. (Berlin, Göttingen und Heidelberg 1949, Springer-Verlag). Preis geheftet DM 15,—.

„Die vorliegende Monographie ist aus dem Gedanken heraus entstanden, daß die allgemeine Chemie der organischen Katalysatoren eine notwendige Grundlage der Enzymchemie ist. Das Lehrgebäude der organischen Katalyse soll so beschaffen sein, daß die Fermente als komplizierte Spezialfälle später darin ihren Platz finden können.“ Mit diesen Worten hat der Autor 1935 die erste Veröffentlichung seines nicht umfänglichen, aber inhaltreichen Werkes eingeleitet. In der soeben erschienenen 2. Auflage ist dieser Grundgedanke an Hand des inzwischen angesammelten Materials noch weiter ausgebaut worden. Zur Erhöhung der Übersichtlichkeit wurde die Stoffanordnung wesentlich verbessert, was eine vollständige Umarbeitung des Buches notwendig gemacht hat. Dieses ist jetzt von vorbildlicher Klarheit und sehr anregend geschrieben.

Daß sich der Autor auf dem rechten Wege befindet, beweisen seine schönen experimentellen Erfolge bei der Aktivierung von Katalysatoren durch Substitution, wobei ihm die Herstellung von Fermentmodellen gelang, die wichtige Aussagen über konstitutionelle Eigentümlichkeiten von Enzymen gestatteten.

Das Buch von Langenbeck gehört zu den Werken, die der Enzymchemie auch weiterhin von großem Nutzen sein werden.

Anschütz (Würzburg)

Laboratoriumsbuch für die Lack- und Farbenindustrie. Von G. Zeidler-Berlin. 216 Seiten mit 41 Abb. und 11 Tab. [Halle (Saale) 1948, Wilhelm Knapp-Verlag]. Brosch. DM 12,60.

Das Buch stellt ein vorzügliches Hilfsmittel dar für alle, die sich mit der Lacktechnik im Rahmen einer Lackfabrik oder eines wissenschaftlichen Institutes befassen. Es werden die bekanntesten Analysenmethoden sowohl der Lackrohstoffe als auch der fertigen Lack- und Farbsysteme aufgeführt und bereichert durch Hinweise auf eigene Erfahrungen des Verf. im Laufe seiner erfolgreichen Tätigkeit. Im Hinblick auf das Buch von Dr. F. Wilborn „Physikalische und technische Prüfverfahren für Lacke und ihre Rohstoffe“ hat der Verf. die technologischen Prüfverfahren in seinem Buch nur kurz angedeutet. Aber immerhin findet auch dieser Abschnitt der Lackprüfmethoden so viel Platz, daß auf das Wesentliche darüber hingewiesen wurde. Meines Erachtens hätte das Buch an Wert gewonnen, wenn der Verf. bei der Besprechung einzelner Analysen- und Prüfmethoden deren technischen und wissenschaftlichen Zweck erläutert hätte, damit sich auch Chemotechniker und Laboranten über den Zweck ihrer Arbeit im klaren sind. Dadurch würde das Buch nicht nur lebendiger sondern würde auch die lacktechnischen Kenntnisse des einzelnen fördern.

K. Wekua (Berlin)

Year Book of the Textile Institute of Manchester. (Jahrbuch des Textilinstitutes Manchester). Nr. 2, XVI, 258 S. mit 10 Abbildungen. (Manchester 1949/50).

Das 258 Seiten umfassende Buch enthält vorwiegend organisatorische Übersichten. Von allgemeinerer Bedeutung ist die Liste der Fachausdrücke S. 69—80. Unter den besprochenen Meßmethoden interessiert die Messung der Wasserabweisung von luftdurchlässigen Textilien (Apparat Typ Bundesmann) S. 110 u. 113.

Sippel (Freiburg i. B.)

Das Wasser in der Industrie und im Haushalt. Von I. Leick-Düsseldorf, 4. Aufl. (Technische Fortschrittsberichte Band 33), VIII, 154 S., mit 32 Abb. (Verlag Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig 1949), Preis brosch. DM 8.—.

Nachdem die 3. Aufl. des Buches längere Zeit vergriffen war, erscheint dieser Fortschrittsbericht nunmehr in 4. Auflage, an der besonders zu bemerken ist, daß der Abschnitt über Trinkwasseraufbereitung etwas erweitert wurde. Das Buch wird eingeleitet durch einen Abschnitt über die Zusammensetzung und Untersuchung des Wassers, in dem auch kurz die bakteriologischen Untersuchungsmethoden gestreift werden. Die neue Membranfiltermethode ist leider nicht erwähnt. Es folgt ein Abschnitt über das Wasser in der zentralen Wasserversorgung. Hier wäre von einer Neuauflage zu wünschen, daß bei der Behandlung der Chlorung die neuen, bei uns und im Ausland gewonnenen Forschungsergebnisse weitergehender als bisher berücksichtigt würden. Insbesondere über die Natur und die Geschwindigkeit der Entkeimungsvorgänge unter verschiedenen Bedingungen und über den Mechanismus der Chlorung überhaupt herrschen heute andere Anschauungen als noch vor wenigen Jahren. Zwei kleine Abschnitte über das Wasser im Haushalt und im Fabrikationsbetrieb schließen nun an. Der Hauptabschnitt ist dem Wasser der Dampfkesselbetriebe gewidmet. Er ist, wenn man den knappen Raum berücksichtigt, der dem Autor zur Verfügung steht, vortrefflich geraten. Hier wäre zu wünschen, daß die chemischen Enthärtungsreaktionen weniger kursorisch behandelt würden. Die neuesten Arbeiten von Wesly über den Phosphatverbrauch in Abhängigkeit von der Alkalität des Kesselwassers sind noch nicht berücksichtigt worden. Der Basenaustauscher Filtrolit hat eine wesentlich höhere Austauschleistung als angegeben. Ein Abschnitt über die chemisch-technische Überwachung der Reinigungsanlagen beschließt das Buch. Hier wäre eine Zusammenstellung vereinfachter Betriebsvorschriften für die Kontrolle der Wasserreinigungs- und Kesselwasseraufbereitungsanlagen unter Verwendung einfacher Geräte sehr wünschenswert. Wie die früheren Auflagen, wird auch diese Neuauflage insbes. dem Praktiker im Dampfkesselbetrieb recht gute Dienste leisten.

Holluta (Karlsruhe)

Referate

I. Grenzschichtforschung

Wicke, E. und W. Brötz-Göttingen, **Diffusion, Strömung und Reaktionsgeschwindigkeit im Innern poröser Kontaktkörper.** (Chem. Ing. Technik **21**, 219, 1949).

Zur experimentellen Untersuchung der Ausnutzung der inneren Oberfläche von Kontakten wurden an porösen, zylindrischen, einseitig dem Gasstrom zugänglichen Kontaktkörpern der Wirkungsgrad in Abhängigkeit vom Gesamtdruck, der Temperatur und von Fremdgaszusätzen gemessen. Als Modellreaktionen wurden die p-o-H_2-Umwandlung an Nickel als katalytische raumbeständige Gasreaktion erster Ordnung und der Methanolzerfall an ZnO als nicht raumbeständige Reaktion benutzt. Bei der p-o-H_2-Umwandlung ist der Wirkungsgrad analog der Theorie im Gebiet unterhalb $\eta = 37{,}5\,\%$ umgekehrt proportional der Wurzel aus dem Gesamtdruck. Fremdgase setzen den Wirkungsgrad infolge Diffusionsbehinderung herab. Bei dem mit Volumvermehrung verlaufenden Methanolzerfall wird der Wirkungsgrad zusätzlich durch die Expansionsströmung herabgesetzt. Für diesen Ausspüleffekt wird ein für $\eta \leq 37{,}5\,\%$ auch quantitativ bestätigter Faktor angegeben. Nur in einem Gebiet niederer Temperatur entspricht die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit der wahren Aktivierungsenergie der Reaktion, nimmt mit steigender Temperatur ab und hat bei $\eta \leq 37{,}5\,\%$ nur noch den halben Wert. Durch rein reaktionskinetische Messungen werden die effektiven Diffusionskoeffizienten in porösen Kontaktkörpern und daraus die freien Diffusionsquerschnitte und der sog. „Labyrinthfaktor" χ (mittlerer freier Diffusionsquerschnitt, relatives Porenvolumen) bestimmt ($D_{eff}/H_H = 0{,}15$, $\chi = 0{,}2$ für die p-o-H_2-Umw., 0,07 bzw. 0,15 für den Methanolzerfall).

F. Peters (Hagen)

Schütza, H., **Verhalten aktiven Kobalts gegen H_2O beim Fischer-Kontakt.** (Chem.-Ing.-Techn. **21**, 177, 1949).

Bei der Fischer-Tropsch-Synthese wurde unter gewissen Bedingungen eine Oxydation des Kobalt-Kontaktes an der Eintrittsseite des Synthesegases beobachtet. Obwohl auf Grund von Berechnungen eine Oxydation des metallischen Kontaktes bei Anwesenheit von Wasser bzw. CO_2 infolge zu geringen H_2- bzw. CO-Partialdruckes unwahrscheinlich ist, konnte bei niedrigen Versuchstemperaturen experimentell eine erhebliche H_2-Bildung und Oxydation bei Anwesenheit von Wasserdampf nachgewiesen werden. Geht man mit der Versuchstemperatur herauf, so wird der durch Rekristallisation inaktivierte Kontakt gegen Wasserdampf indifferent.

Setzt man die durch verschiedene Untersuchungen wahrscheinlich gemachte geringe Teilchengröße in Rechnung, so ergibt sich aus der infolge Oberflächenvergrößerung erheblich ins Gewicht fallenden Oberflächenenergie des Kontaktes eine Verschiebung des Gleichgewichtes $CoO + H_2 \rightleftarrows Co + H_2O$ nach links, in Übereinstimmung mit den ausgeführten Versuchen, so daß damit die bei der technischen Durchführung der Synthese auftretende Kontaktoxydation erklärt ist.

F. Peters (Hagen)

Brinkmann, G., **Chemischer Charakter und katalytisches Verhalten von Aktivkohle.** (Angew. Chem. **61**, 378, (1949).

Bei einigen technischen Anwendungen von Aktivkohle ist neben der Kapillarstruktur der chemische Charakter der Oberfläche von Bedeutung, besonders dann, wenn die Aktivkohle als Katalysator wirkt. Der chemische Charakter von Aktivkohle beruht auf der Anwesenheit von Oberflächenverbindungen, die basisches oder saueres Verhalten zeigen. Ihre quantitative Bestimmung kann durch Messungen der Sorption einer starken Säure (Salzsäure) bzw. einer starken Base (Natriumhydroxyd) erfolgen.

Die katalytische Aktivität von Aktivkohle bei der Zersetzung von Wasserstoffsuperoxyd ist abhängig von dem chemischen Charakter ihrer Oberfläche. Mit Hilfe der Bestimmung der katalytischen Aktivität, gemessen durch die Halbwertszeit der unter festgelegten Bedingungen ablaufenden Zersetzungsreaktion, lassen sich geringe Änderungen des Oberflächenzustandes von Aktivkohlen erfassen.

Es werden noch weitere in Gegenwart von Aktivkohle stattfindende katalytische Reaktionen, wie z.B. die Autoxydation von Zinn(II)chlorid, Oxydation von Schwefelwasserstoff zu Schwefel, Oxydation von Ameisensäure, angeführt, bei denen der chemische Charakter ihrer Oberfläche von Bedeutung ist. F. Kainer (Reicholzheim)

Seeliger, R., **Über die elektronenmikroskopische Darstellung von feinen, lockeren Fremdschichten auf Oberflächen.** (Z. Metallk. **40**, 255, 1949).

Bei dem Abdruckverfahren bleiben Fremdschichten der abzubildenden Oberfläche am ersten Abdruck haften und werden so der Untersuchung zugänglich. Als Beispiel wird die Schraffurätzung an Duraluminium erwähnt.

G. Haase (Frankfurt a. M.)

Erbacher, O., G. Jensen-Hellmann, u. A. Mellin-Schwäb. Gmünd, **Über einen Weg zur Bestimmung der absoluten Oberfläche von unedlen Metallen.** (Z. Metallk. **40**, 249, 1949).

Aus dem Vergleich (Abstand) zweier Adsorptionskurven von Bleinitrat in einem das Metall nicht angreifenden Lösungsmittel (Methanol) ergibt sich ein Wert für das Oberflächenverhältnis und somit bei bekannter Standardoberfläche ein Wert für die absolute Oberfläche des adsorbierenden Metalls. G. Haase (Frankfurt a. M.)

Haase, G.-Frankfurt a. M., **Zur Benetzung von Glasoberflächen.** (Glastechn. Ber. **22**, 262, 1949).

Glasoberflächen werden nach einer geeigneten thermischen Vorbehandlung in einem extremen Hochvakuum von reinem Quecksilber benetzt. Der Benetzung geht die Adsorption eines dünnen Quecksilberfilmes voraus. Unter der Einwirkung der atmosphärischen Luft bildet sich momentan eine Fremdschicht, welche die Benetzung verhindert. G. Haase (Frankfurt a. M.)

Davies, J. T. und E. K. Rideal-Stanford, Cal. **Die Ionenverteilung an Grenzflächen.** (J. Colloid Sci. **3**, 313, 1948).

Vier verschiedene Theorien über die Verteilung von Ionen an Phasengrenzflächen, und zwar die von Gouy (1910) Hartley und Roe (1940), Steinhardt und Harries (1940) sowie Gilbert und Rideal (1944) werden diskutiert und miteinander verglichen. Die Endgleichungen erweisen sich trotz zunächst verschiedener Gestalt als praktisch identisch, wenn man sie vom Standpunkt der Donnanschen Theorie der Membranpotentiale aus interpretiert unter Annahme einer Grenzflächenphase von der Dicke des Debye-Hükkelschen wirksamen Ionenradius. In einzelnen Fällen wurde die Identität experimentell bestätigt.

H. Corte (Mannheim)

Benson, G. C. u. R. L. McIntosh, **Messung des Oberflächenspannung-Oberflächen-Diagramms an Filmen von Polyvinylazetat auf Wasser.** (J. Colloid Sci. **3**, 323, 1948).

Nach einer von Wilhelmy ausgearbeiteten Methode, die auf dem Prinzip der Langmuirschen Waage beruht, wurde mit großer experimenteller Sorgfalt die Oberflächenspannung σ eines auf Wasser ausgebreiteten monomolekularen Films von Polyvinylazetat in Abhängigkeit von der Größe der Oberfläche O gemessen. Verwendet wurden mehrere möglichst einheitliche Fraktionen, deren Molekulargewichte osmotisch bestimmt wurden. Die σ-O-Kurven für die verschiedenen Fraktionen erwiesen sich als unabhängig vom Molekulargewicht einander weitgehend ähnlich. Der Einfluß des Molekulargewichtes äußert sich lediglich in der verschiedenen mechanischen Festigkeit der erzeugten Filme, was sich dann sekundär auf den Verlauf der σ-O-Kurven auswirkt. Zur Molekulargewichtsbestimmung kann diese Methode bei derartigen Hochpolymeren nicht benutzt werden. Auch die Ermittlung der mittleren Raumbeanspruchung der Moleküle läßt sich nicht so eindeutig durchführen, wie dies z. B. bei Eiweißstoffen möglich ist. Im Gegensatz zu den letzteren wird der Zustand des „zweidimensionalen idealen Gases" auch bei den größten noch meßbaren Verdünnungen nicht erreicht. Bemerkenswert ist die relativ hohe Stabilität der Polyvinylazetat-Filme bis zu recht starken Verkleinerungen der Oberfläche.

H. Corte (Mannheim)

Heymann, E. u. I. J. O'Donell-Melbourne, **Physikalisch-chemische Untersuchung eines basenaustauschenden Kunstharzes (Amberlit IR 100), I. Austausch-Gleichgewichte.** (J. Colloid Sci. **4**, 395, 1949).

Aus der Tatsache, daß die Austauschkapazität des Sulfonsäureharzes Amberlit IR 100 für Alkali- und Erdalkalichloride und -Sulfate bei hohen Konzentrationen und niederem p_H die gleiche ist und daß sie für Salze schwacher Säuren bei höherem p_H größer ist und mit dem Absinken der Dissoziationskonstante ansteigt, folgern die Verf., daß der Harzaustauscher auch schwächer saure Gruppen als SO_3H enthält, wahrscheinlich COOH- und phenolische OH-Grupppen. Bei der Anwendung des Massenwirkungsgesetzes auf das Gleichgewicht zeigt sich, daß das Verhältnis der H^+-Aktivitätskoeffizienten zu dem der Metallionen im Austauscher merklich von den experimentellen Bedingungen abhängig ist.

II. Leitfähigkeit des Harzaustauschers. (J. Colloid Sci. **4**, 405, 1949).

Die Bindungsfestigkeit der Kationen an den Harzaustauscher wird mit Hilfe von Leitfähigkeitsmessungen in einer Spezial-Strömungszelle unter-

sucht, in der auch der Basenaustausch vorgenommen wird, so daß stets dieselbe Harzprobe zur Untersuchung gelangt. Während H^+-Amberlit ein leidlich guter Leiter ist, weisen Amberlite mit höherwertigen Kationen, aber auch Ag^+-Amberlit, eine 6—12 mal geringere Leitfähigkeit auf. Daraus ergibt sich die Bindungsfestigkeit der Kationen in der Reihenfolge

$$Th^{4+} > La^{3+} \gg Ba^{++} > Ag^+ > Ca^{++} > Mg^{++}$$
$$\gg \text{Alkali-Ionen} > H^+.$$

Die Leitfähigkeit ist abhängig vom p_H der Lösung. Sie hat ein Minimum bei $p_H \sim 3{,}5$ und steigt mit steigendem p_H der Salzlösung an. Es wird vermutet, daß bis zu p_H 3,5 die SO_3H-Gruppen in Aktion treten, bei höherem p_H aber schwächer saure Gruppen reagieren. E. Gruner (Clausthal)

White, jr. L. und C. H. Schneider-Birmingham, Alabama, **Physikalische Adsorption von Gasgemischen.** I. Sauerstoff — Stickstoff und Sauerstoff — Argon an Chromoxyd-Gel bei —185,6°. (J. amer. chem. Soc. **71**, 2593, 1949).

Es werden Adsorptionsisothermen von O_2/N_2-Gemischen und O_2/Ar-Gemischen an wasserfreies Chromoxyd-Gel bei —185,6° mitgeteilt. Unter Berücksichtigung der Kapillarkondensation stimmen die experimentellen Daten halbquantitativ für beide Mischungen überein. Die Gesamtmenge des aus den Mischungen adsorbierten Gases stimmt ebenso mit der nach der Hillschen Gleichung (L. T. Hill, J. chem. Phys. **4**, 286, 1946) berechneten überein wie die aus den reinen Gasen nach der Gleichung von S. Brunnauer, P. H. Emmet und E. Teller (B. E. T.-Gleichung, J. amer. chem. Soc. **60**, 309, 1938) berechnete. Bei niederen Drucken wird aus O_2/Ar-Mischungen etwas weniger O_2 und etwas mehr Ar adsorbiert als der Theorie entspricht, bei höheren Drucken fällt jedoch die O_2-Adsorption stärker unter den theoretischen Wert als die Ar-Adsorption. In O_2/N_2-Gemischen liegt bei niederen Drucken die Adsorption von O_2 stärker über dem theoretischen Wert als die von N_2, bei höheren Drucken liegen beide darunter, die von N_2 viel stärker als die von O_2.

E. Gruner (Clausthal)

Crank, J. und M. E. Hery-Maidenhead, Berk., **Diffusion in Medien mit variablen Eigenschaften.** I. Der Einfluß eines variablen Diffusionskoeffizienten auf die Geschwindigkeit der Adsorption und Desorption. (Trans. Faraday Soc. **45**, 636, 1949).

Die Arbeit enthält die mathematische Auflösung der Diffusionsgleichung für den Fall eines variablen Diffusionskoeffizienten. Das trifft z. B. zu für die Diffusion organischer Flüssigkeiten oder Dämpfe in polymere Filme und in Fasern, ist also von Bedeutung für die Textilindustrie und verwandte Industriezweige. Das Problem wird dadurch zu lösen versucht, daß man die Diffusionsgleichung rechnerisch löste, indem man Diffusionskoeffizienten einführte, die mit der Konzentration der diffundierenden Substanz variierten. In allen Fällen zeigte sich, daß die Adsorption rascher verläuft, wenn der Diffusionskoeffizient gleichmäßig mit der Konzentration ansteigt. Wenn aber der Diffusionskoeffizient mit steigender Konzentration kleiner wird, ist das Gegenteil der Fall. Steigt mit steigender Konzentration der Diffusionskoeffizient zunächst an, um durch ein Maximum zu gehen und wieder abzusinken, so schneiden sich die Adsorptions- und Desorptions-Zeit-Kurven.

E. Gruner (Clausthal)

Greenhill, E. B.-Cambridge, **Adsorption von polaren Langkettenverbindungen aus Lösungen an Metalloberflächen.** (Trans. Faraday Soc. **45**, 625, 1949).

Mittels der Methode von Hutchinson (Trans. Faraday Soc. **63**, 439, 1947) wurde die Adsorption von polaren Langkettenverbindungen an Metallpulver (Cu, Ag, Fe, Ni, Pt) bei 22° studiert. Die verwendeten polaren Langkettenverbindungen waren: Stearinsäure, Aethylstearat, Oktadecylalkohol; als Lösungsmittel diente über Natrium destilliertes Benzol. Es ergibt sich, daß Stearinsäure an allen Metallpulvern bereits bei einer Konzentration von etwa 2 mgr/ml das Adsorptionsmaximum erreicht, während es bei Oktadecylalkohol bei etwa 20 mg/ml, bei Aethylstearat sogar erst bei 40—50 mg/ml liegt. Dabei ist der Adsorptionsvorgang für oxydbedeckte und für sorgfältig gereinigte Metallpulver der gleiche, bei den letzteren erhöht sich die Menge des adsorbierten Stoffes etwas, weil durch die Reduktion des Oxydes die Oberfläche des Metallpulvers vergrößert wird. Bereits innerhalb der ersten 5 Minuten werden 90 % der Stearinsäure adsorbiert, nur an Cu verläuft die Adsorption langsamer. Die Fettsäure erweist sich als besseres Schmiermittel als der Ester.

E. Gruner (Clausthal)

Greenhill, E. B.-Cambridge, **Die Schmierung von Metalloberflächen durch mono- und multimolekulare Schichten.** (Trans. Faraday Soc. **45**, 631, 1949).

Es werden die Grenzen der Schmierfähigkeit von Stearinsäure, Aethylstearat, Oktadecylalkohol und Cu- bzw. Ag-Stearat an glatten Metallflächen von Stahl (18/8), Cu, Ag, Cd, Ni, Pt bestimmt, indem molekular definierte Schichten dieser Stoffe nach der Methode von Langmuir-Blodgett auf den Metalloberflächen aufgebracht werden und die Reibung zwischen zwei gleichen Oberflächen unter bestimmten Bedingungen ermittelt wird. In den Fällen, wo Schmierfähigkeit durch eine Lösung dieser Stoffe in Paraffinöl erreicht werden kann, genügen 1—3 molekulare Schichten, d. h. eine Schicht je Oberfläche; wo aber solche Lösungen nicht schmierfähig sind, sind dickere Schichten notwendig. Metallstearate sind bessere Schmiermittel als die Stearinsäure selbst. Die Schmiermittelwirkung hört im allgemeinen auf bei Temperaturen, die dem Schmelzpunkt dieser Stoffe nahe kommen. Nur die Stearinsäure wirkt noch bei höheren Temperaturen, und zwar bis etwa zu den Erweichungspunkten der entsprechenden Metallseifen, woraus hervorgeht, daß in diesem Falle diese die eigentlichen Schmiermittel sind.

E. Gruner (Clausthal)

Perreu, J., **Über die Messung der Adsorptionswärmen von Gasen und Dämpfen durch Aktivkohle.** (Bull. Soc. chim. France **1949**, Nr. 1/2, 33).

Das Phänomen der Adsorption wird begleitet durch ein Freiwerden von Wärme in der Größenordnung einiger Kalorien je Gramm des festen Adsorptionsmittels. (Eiskalorimeter von Bunsen). Es wurden die Adsorptionswärmen, oft schon ab 1%, von Stickstoff, Sauerstoff, Schwefeldioxyd und Kohlendioxyd, wie sie eine (aus Kokosnuß erzeugte) Aktivkohle auslöst, gemessen; die Messungen mit Wasserstoff, der nur wenig adsorbiert wird, waren nicht exakt. Im besonderen Falle des Sauerstoffs (chemische Reaktion) waren die beobachteten thermischen Effekte enorm groß.

W. Wittelsbach (Karlsruhe)

Ross, S.-Oak Ridge (Tenessee), **Über die physikalische Adsorption.** (J. phys. Colloid Chem. **53**, 383, 1949).

An Hand von Meßergebnissen wird die neue Mehrschichtenadsorptionstheorie von Hüttig mit der B.E.T.-Theorie verglichen. Der Arbeit von Baly entspricht Hüttigs Ansatz, jedoch liegt sein Verdienst darin, daß er noch die Vereinfachungen von Brunauer, Emmet und Teller berücksichtigt. Die experimentellen Ergebnisse werden so erheblich besser beschrieben.

Des weiteren werden die Unterschiede beider Theorien klar herausgestellt und Hinweise gegeben, wie man durch ihren Ausbau zu einer noch besseren Übereinstimmung von Theorie und Meßergebnissen gelangen kann.

H. J. Orthmann (Berlin-Dahlem)

Kittelberger, W.W.-Palmerton (Pennsylvania), **Die Diffusion von Elektrolyten durch organische Membrane. I. Gleichung zur Berechnung der Diffusionsgeschwindigkeiten. II. Experimentelle Bestätigung der berechneten Geschwindigkeiten.** (J. phys. Colloid Chem. **53**, 392, 1949).

I. Betrachtet man den elektrolytischen Widerstand einer organischen Membran als hemmende Kraft, die mit gleicher Intensität sowohl die Ionenwanderung infolge einer Potentialdifferenz, als auch die Ionendiffusion infolge einer Konzentrationsdifferenz behindert, so läßt sich die Diffusionsgeschwindigkeit dQ/dt eines Salzes durch eine Membrane folgendermaßen berechnen:

$$\frac{dQ}{dt} = \frac{(E_{c+} - E_m)\, t_+}{Z_+ F R_m}$$

E_{c+} = ist die Potentialdifferenz, die der Kationenkonzentration entspricht. — E_m = Membrankonzentrationspotential. — t_+ = Kationenübergangszahl in die Membran; aus der Konzentrationsdifferenz und E_m berechnet. — R_m = Membranwiderstand. — F = Faradaysche Konstante. — Z_+ = Kationenwertigkeit.

II. An Hand von Untersuchungen wird die Gleichung geprüft. Farbstoffähnliche Membranen werden hergestellt, und die Diffusionsgeschwindigkeiten von Salzsäure, Natriumchlorid, Kalziumchlorid, die nach obiger Gleichung berechnet wurden, stimmten befriedigend mit elektrometrisch und konduktometrisch gemessenen Werten überein.

H. J. Orthmann (Berlin-Dahlem)

Godel, A., **Die Herstellung von aktiver Kohle durch „Flüssigmachung".** (Chim. et Ind. **59**, 437, 1948).

Die Notwendigkeit, den Fabrikationsgang bei der Herstellung von aktiver Kohle zu einer vollkommen gleichmäßig zwischen dem Kohlenstoff und dem Gas verlaufenden Reaktion zu gestalten, führte zur Einführung der schon bei der katalytischen Krackung von Kohlenwasserstoffen bekannten „Flüssigmachung", d. h. einer Suspendierung des Kohlenstoffes in Form von feinstem Staub im aktivierenden Gas; es findet eine energische Reaktion zwischen den beiden Komponenten statt, die sich in einer qualitativen und quantitativen Verbesserung der Ausbeute auswirkt. Die aufsteigenden, aktivierenden Gase, bis zur Rotglut erhitzt und mit Wasserdampf bei 900° C angereichert, greifen beim Durchpassieren durch die 20—30 cm starke, auf einem horizontalen, perforierten Rost liegende Kohlepulverschicht regelrecht wie eine kochende Flüssigkeit an; es bildet sich eine mit Kohlenstoffteilchen angereicherte Oberfläche.

W. Wittelsbach (Karlsruhe)

Stadler, J.-Ludwigshafen, **Kritische Betrachtung der zur Bestimmung der Netzwirkung gebräuchlichen Methoden.** (Text. Prax. **4**, 128, 1949).

Von den rein physikalischen Methoden, die also die Bestimmung der Netzwirkung ohne Heranziehung von Textilgut ermöglichen, d. h. der Ringabreißmethode, der Blasendruckmethode, der Bestimmung der Steighöhe in Kapillaren, der Bestimmung der Tropfenzahl mit dem Stalagmometer usw. erscheint die zuletzt genannte am einfachsten in ihrer Durchführung. Aber auch sie gibt wie die anderen, die alle auf der Messung der Oberflächenspannung einer Flüssigkeit gegenüber Luft beruhen, kein absolut zuverlässiges Bild von der Brauchbarkeit eines Netzmittels für textile Zwecke. Wenn für eine solche Beurteilung daher die Bestimmung der Oberflächenspannung allein nicht genügt, sondern auch die Grenzflächenspannung flüssig/fest, aus welcher sich die Benetzungsspannung ableitet, zu berücksichtigen ist, ergibt sich, daß das Textilgut in die Untersuchung einbezogen werden muß. Die Prüfung nach dem Auflegeverfahren, d. h. das Stoffscheibchen wird auf das Wasser, dessen Oberflächenspannung durch die zu untersuchenden Netzmittel herabgesetzt worden ist, aufgelegt, kann überall dort als Wertmesser für die Netzwirkung eines Produkts betrachtet werden, wo das zu netzende Material vorwiegend mit der Oberfläche der Netzmittellösung in Berührung kommt (z. B. beim Anteigen von Farbstoffen, Benetzen von Pigmenten, Befeuchten von Textilien mit zerstäubten Netzmittellösungen, Netzen von Textilien auf der Wanne usw.). Beim Tauchverfahren, d. h. beim Messen innerhalb der Flüssigkeit, scheidet die Oberflächenspannung der Netzflüssigkeit gegenüber der Luft vollkommen aus. Aber auch von einem Zusammenhang der Oberflächenspannung mit der im Textilgut eingeschlossenen Luft und der Grenzflächenspannung gegenüber dem Textilgut kann nur bei elektrolytfreien Netzmitteln gesprochen werden. In Anwesenheit von Elektrolyten zeigt sich auch schon bei der Auflegmethode eine beträchtliche Abweichung der Oberflächenspannung von ihrer Beziehung zur Netzwirkung, die allerdings bei der Tauchmethode in noch krasserer Form in Erscheinung tritt. Die Erklärung für dieses merkwürdige Verhalten ist am besten unter Heranziehung der Langmuirschen Theorie zu geben; danach orientieren sich oberflächenaktive Stoffe an der Oberfläche ihrer wäßrigen Lösungen in der Weise, daß der hydrophobe Pol des Netzmittelmoleküls aus dem Wasser herausragt, während der hydrophile Pol im Wasser gewissermaßen verankert ist. Die Aktivierung anionaktiver Netzmittel durch Elektrolytzusätze darf man sich wohl so vorstellen, daß durch ihre aussalzende Wirkung die Gleichgewichtslage des Netzmittelmoleküls an der Flüssigkeitsoberfläche in Richtung Luft, welche praktisch keinen Widerstand leistet, verschoben wird. Diese Verschiebung wirkt sich dann in einer Verminderung der Oberflächenspannung aus. Kommt hingegen die aktivierte Netzmittellösung mit dem zu benetzenden Stoff in direkte Berührung, so muß wohl angenommen werden, daß die aus ihrer Gleichgewichtslage gebrachten Netzmittelmoleküle wieder

in ihre normale Lage zurückgedrängt werden, wodurch sie sich wie nicht aktivierte Moleküle verhalten. Bei der Bewertung von Netzmitteln kommt nach obigem zweifellos der Tauchmethode bzw. denjenigen Netzmethoden, bei welchen der Benetzungsvorgang unterhalb der Flüssigkeitsoberfläche erfolgt und im wesentlichen nur die grenzflächenaktive Substanz erfaßt wird, die größere Bedeutung zu. W. Wittelsbach (Karlsruhe)

II. Film- und Fadenforschung

Lipson, M. und J. B. Speakman-Leeds. **Die Bildung von Polymeren in Wolle.** (Soc. Dyers Col. **65**, 390, 1949).

Um die Haltbarkeit von Wolle zu verbessern und die Verfilzung (Schrumpfung) zu begrenzen, wurden Polymere eingelagert. Da Wolle für keine größeren Moleküle als n-Propylalkohol durchlässig ist, mußte die Polymerisation innerhalb der Faser erfolgen. Daher wurde Wolle, die mit Ferroammonsulfat imprägniert worden war, mit einer Lösung von Methacrylsäure und etwas Wasserstoffperoxyd unter Luftausschluß behandelt. Es wurden auch Methylmethacrylat und Methacrylsäure gemeinsam polymerisiert. Die optimalen Bedingungen der Reaktion, besonders bezüglich des p_H, wurden ermittelt, bei mittlerem Gehalt an Polymeren ein Optimum der Haltbarkeit festgestellt und Röntgen- und Elektronenmikroskop-Aufnahmen gemacht, wobei letztere die Einlagerungen zeigen. Die Verringerung der Verfilzung dürfte auf Maskierung der Schuppen zurückzuführen sein. Anschließende Anwendung von Formaldehyd im Fall von Methylmethacrylat führt auch zu einer Vernetzung und Erhöhung des Dehnungswiderstands.

Sippel (Freiburg i. Br.)

Caap, C. W. u. J. B. Speakman-Leeds. **Vernetzung tierischer Fasern. I. 3,4 — Isopropyliden — 1,2 — 5,6 — Dianhydromannitol.** (Soc. Dyers Col. **65**, 402, 1949).

3,4 — Isopropyliden — 1,2 — 5,6 — Dianhydromannitol ist vermöge seiner beiden Äthylenoxydringe befähigt, Vernetzungen mit polyvalenten Hochmolekularen zu bewirken. Im Fall der Wolle reagieren die Carboxylgruppen. Der Reaktionsverlauf wird an Hand der Bestimmung des Dehnungswiderstandes verfolgt. Oberhalb 50° C erfolgt Abbau durch Angriff an den Disulfidbindungen. Infolge der hinsichtlich der Temperatur auferlegten Beschränkungen wird nur eine Erhöhung des Dehnungswiderstandes um 7% erreicht, was jedoch schon eine beachtliche Einschränkung der Verfilzung zur Folge hat. Da an den Schuppen der Wollfaser keine Änderung erfolgt, muß es sich um eine Änderung der elastischen Eigenschaften der Fasern handeln.

Sippel (Freiburg i. Br.)

Rossmassler, S. A., und H. Eyring-Utah, **Das Fließvermögen von Fasern.** (Text. Res. J. **19**, 810, 1949).

Das plastisch-elastische Verhalten von Fasern unter der Einwirkung einer periodisch (sinusförmig) veränderlichen Belastung (die Änderungen erfolgen elektromagnetisch) wird theoretisch und experimentell untersucht (unter Verwendung einer Nyloneinzelfaser von 1 m Länge). Die Aktivierungsenergie ist unabhängig von der Feuchtigkeit, dagegen abhängig von der Temperatur und hat bei 281° K den Betrag von 18,5 Kcal, bei 304° K dagegen 20,0 Kcal. Sippel (Freiburg i. Br.)

McCleary, H. R. u. G. L. Royer-New Jersey. **Einschränkung der Wollschrumpfung durch Melaminharze. Teil II. Torsionsstarrheit und elastische Eigenschaften von Einzelfasern.** (Text. Res. J. **19**, 457, 1949).

Bei 100% rel. Feuchtigkeit wurden Wollfasern 8 mal um ihre Achse verdreht und die Zeit zwischen jeder einzelnen Rückwärtsdrehung gemessen („Zwirnperiode"). Es zeigte sich, daß Wollfasern, die mit Lanaset-Harz (methyliertem Methylol-Melamin-Harz) behandelt waren, wesentlich kürzere „Zwirnperiode" hatten, also steifer waren, während die Dehnungsarbeit praktisch unverändert war. Dies spricht dafür, daß nur oberflächliche Einwirkung bzw. Ablagerung des Harzes, entweder als Filmüberzug oder in den durch die Schuppen gebildeten Winkeln, vorliegt.

Sippel (Freiburg i. Br.)

Hartley, G. S.-Maidenhead. **Diffusion und Quellung in Hochpolymeren. Teil III.** (Trans. Faraday Soc. **45**, 820, 1949).

Untersucht wurde das Eindringen von verschiedenen Lösungsmitteln in Zelluloseazetatfilme, deren Molekeln parallel zur Filmebene gerichtet sind. Senkrecht zur Molekelrichtung dringen die Lösungsmittel viel schneller ein, als parallel; ausgenommen einige „anormale" Lösungsmittel, wie Pyridin, Dioxan, Äthylenglykoldiazetat. Diese zeichnen sich auch dadurch aus, daß sie in ungeordnetem Material eine zackige Eindringungsfront bilden. Normale Lösungsmittel sind Methylenchlorid, m-Kresol, Tetrachloräthan und Zyklohexanon.

Der Unterschied zwischen den Eindringungsgeschwindigkeiten normaler Stoffe ist groß. Es ist zweifelhaft, ob überhaupt ein Eindringen parallel zu den Makromolekeln in hochorientiertem Film stattfindet. Der Versuch wurde an einem gespannten Material vorgenommen, das gegen seitliche Verschiebung geschützt war. Bei weniger gerichtetem Film und schrägem Eindringen tritt eine Abweichung vom normalen Verhalten auf. Es ist dann die Eindringtiefe der Versuchszeit und nicht wie gewöhnlich der Wurzel aus der Zeit proportional.

Ob dieses Eindringen auf eine Anisotropie des reinen Diffusionsprozesses, oder der begleitenden Quellung zurückzuführen ist, kann nicht entschieden werden. Wahrscheinlich wirken beide Faktoren zusammen.

H. J. Orthmann (Berlin-Dahlem)

III. Kolloidforschung

Howlett, K. E. und D. H. R. Barton-London, **Die Anwendung von Azetaldehyd zur Bestimmung von Kettenreaktionen.** (Trans. Faraday Soc. **45**, 735, 1949).

Kleine Mengen von Azetaldehyd verzögern zwar die Zersetzung von 1—2 Dichloräthan, aber nicht von Äthylchlorid oder 1,1 Dichloräthan. Chlorwasserstoff induziert bei 475° C die Zersetzung von Azetaldehyd. Bei dieser Temperatur sind (verglichen mit 1,2 Dichloräthan) Äthylchlorid und 1,1 Dichloräthan als Zerfallskatalysatoren für Azetaldehyd ungeeignet, da sie selber zu schnell zerfallen.

Dies erhärtet den früher festgestellten Befund, daß 1,1 Dichloräthan und Äthylchlorid sich mono-

mer zersetzen, während 1,2 Dichloräthan mit einer Kettenreaktion unter Bildung freier Radikaler zerfällt.

Die Beschleunigung der Zersetzung des Azetaldehyds kann daher als Probe darauf angesehen werden, ob der zugesetzte Stoff monomer oder unter Bildung freier Radikale in einer Kettenreaktion zerfällt.

H. J. Orthmann (Berlin-Dahlem)

Ferry, I. D.-Wisconsin, **Viskose und elastische Eigenschaften von Lösungen hochmolekularer Substanzen.** (J. Res. Natl. Bur. Standards, **41,** 53, 1948).

Lösungen hochmolekularer Substanzen — Polystyrol — werden auf ihr Verhalten gegenüber Schallwellen oder allgemein periodischen Deformationen untersucht und die Ergebnisse mit den Beziehungen verglichen, die sich aus der Betrachtung eines Maxwellschen Modells mit einer Feder und 2 Dämpfungselementen ergeben.

Bächle (Leverkusen)

Garcia-Fernandez, E., **Die chemischen Reaktionen des freien und des gebundenen Schwefels. Anwendung auf den Nachweis des freien Schwefels in gewissen französischen Mineralwässern.** (Bull. Soc. Chim. France **1949,** Nr. 5/6, 430).

Außer einer Besprechung der chemischen Reaktionen des freien Schwefels wird eine strukturelle Charakteristik von kristallinem und kolloidem Schwefel gegeben. Der letztere ist besonders beständig in alkalischen Medien. Sein Nachweis kann deshalb nicht unmittelbar durch Reaktion mit NaOH zu Na_2S und anschließender Prüfung mit Nitroprussid-Na bzw. Dimethyl-p-phenylendiamin erfolgen, sondern erst nach seiner Ausschüttelung mit organischen Lösungsmitteln aus dem Sol. Es werden einige Reaktionen einer azetonischen S-Lösung mit KOH, $Mg(OH)_2$ und $BaCl_2$ beschrieben, die als Grundlage von Bestimmungsmethoden des kolloiden Schwefels in seinen Solen verwendet werden. Bei der Anwendung dieser Methoden auf die Analyse französischer Mineralwässer ergab sich die Anwesenheit von freiem Schwefel in Mengen zwischen 3 und 500 γ pro Liter.

E. Gruner (Clausthal)

Chatterjee, A. C. u. R. Nath-Lucknow, **Ladung und Stabilität von Kolloiden. XIV. Einfluß von Nichtelektrolyten.** (J. Ind. Chem. Soc. **26,** 73, 1949).

Es wird der Einfluß eines Zusatzes von Nichtelektrolyten (Propyl-, Isopropyl-, Butylalkohol, Glykol, Glycerin, Azeton) auf die Stabilität von As_2S_3-Sol untersucht. Einen sehr entscheidenden Einfluß hat dabei die Veränderung der Dielektrizitätskonstante und der Grenzflächenspannung. Der Gesamteffekt hängt von der Größe einer Reihe sich aus diesen Veränderungen ergebenden Faktoren ab, die sich in einer Änderung der Adsorptionsverhältnisse und damit der Abstoßungs- und Anziehungskräfte zwischen den Solteilchen äußern. Je nach der Größe der einzelnen Faktoren ergibt sich erhöhte Stabilität oder Flockungsempfindlichkeit.

E. Gruner (Clausthal)

Fox, Th. G. und P. J. Flory-Akron, Ohio, **Beziehungen zwischen Viskositätszahl und Molekulargewicht bei Polyisobutylen.** (J. Phys. Col. Chem. **53,** 197, 1949).

Von einer Reihe von Fraktionen von Polyisobutylen über einen großen Molekulargewichtsbereich hinweg (von 530—1 260 000) wurde die Viskositätszahl $[\eta]=\lim_{c\to 0}\eta_{Sp}/c$ (intrinsic viscosity) gemessen, und zwar mit Zyklohexan, Tetrachlorkohlenstoff, Diisobutylen, Toluol und Benzol als Lösungsmittel bei verschiedenen Temperaturen von —10° C bis 90° C. Unter gleichen Bedingungen nimmt $[\eta]$ in der Richtung vom besten zum schlechtesten Lösungsmittel ab. In schlechten Lösungsmitteln (Benzol, Toluol) nimmt $[\eta]$ mit der Temperatur stark zu, in den guten Lösungsmitteln ist der Temperaturkoeffizient klein. Die Abhängigkeit des Wertes $[\eta]$ vom Molekulargewicht M folgt weitgehend der Beziehung $[\eta] = KM^a$ (K und a-Konstante), wobei a in Richtung von den schlechten zu den guten Lösungsmitteln von 0,53 bis 0,70 (bei 25° C) ansteigt. Die Ergebnisse befinden sich in guter Übereinstimmung mit der Theorie.

H. Corte (Mannheim)

Doty, P., M. Brownstein u. W. Schlener-Notre Dame, Ind., **Einige thermodynamische Eigenschaften von Polystyrol-Lösungen.** (J. Phys. Colloid Chem. **53,** 213, 1949).

Der Konzentrationsanstieg des osmotischen Druckes $\pi=\frac{RT}{M}c+Bc^2\ldots$ mit $B = RT/100\,V\varrho\,(^1/_2-\mu)$ nach Flory und Huggins (V = Partialvolumen des Lösungsmittels, ϱ = partielle spezifische Dichte des Polymeren, μ = Konstante) wird bei vernetzten Polymeren geringer als bei nicht vernetzten, weil vernetzte Moleküle eine gewisse Annäherung an verknäulte kugelförmige Moleküle darstellen. Daher nimmt μ mit steigendem Vernetzungsgrad zu. Die Zunahme ist so empfindlich, daß durch osmotische Messungen ein Unterschied von einer Vernetzung pro 25000 monomere Einheiten noch erkannt werden kann. Gemessen wurden verschieden stark vernetzte Polystyrole in Toluol und in Methyläthylketon bei verschiedenen Temperaturen. Merkwürdigerweise sinkt μ mit steigender Polymerisationstemperatur, was bedeuten würde, daß bei höherer Temperatur die Zahl der Vernetzungen kleiner wird. Die Temperaturabhängigkeit von μ folgt der Beziehung $\mu = \beta + \alpha/RT$ wobei β im wesentlichen die Verdünnungsentropie, α die Verdünnungswärme enthält. Beide Größen wurden experimentell ermittelt. Die Verdünnungsentropie wurde geringer, die (negative) Verdünnungswärme größer gefunden als erwartet. Durch eine detaillierte Analyse der zwischen den Ketten wirksamen Kräfte wird eine qualitative Deutung dieser Abweichungen versucht.

H. Corte (Mannheim)

Ross, S. und C. H. Secoy-Oak Ridge, Tenn., **Zur physikalischen Adsorption III. Eine vereinfachte Zustandsgleichung bei hohen Drucken und ihre Anwendung auf Oberflächenfilme an Flüssigkeiten und festen Stoffen.** (J. Phys. Colloid Chem. **53,** 306, 1949).

Die Amagatsche Zustandsgleichung $pV = bp + i \cdot RT$ wird interpretiert. b ist das Molvolumen bei unendlich hohem Druck. Für i wird eine Beziehung $i = 1 - a/RT$ abgeleitet, wodurch die Zustandsgleichung in die Form $\left(p+\frac{a}{V-b}\right)(V-b) = RT$ gebracht werden kann. Diese Gleichung läßt sich auf zweidimensionale Systeme anwenden und kann dann dazu benutzt werden, die der Clausius-Clapeyronschen Gleichung entsprechende Beziehung für das Dampfdruckgleichgewicht von an Oberflächen adsorbierten Filmen zu integrieren.

So wird ein Ausdruck für die Wärmetönung von Phasenumwandlungen 1. Art an Grenzflächen gewonnen. Speziell der Übergang vom gasförmig adsorbierten in den kondensiert adsorbierten Zustand an flüssigen und festen Grenzflächen wird experimentell gemessen, wobei sich Wärmetönungen ergaben, die innerhalb kleiner Temperaturbereiche konstant waren. Die gemessenen Systeme waren Äthylpalmitat, α-Monopalmitin und Pentadecylsäure an Wasser sowie n-Heptan an Ferrioxyd.

H. Corte (Mannheim)

Gand, E.-Marseille **Über die Bildung und Flockung von Silberjodid in wäßrigem Medium. I. Einfluß der Konzentrationen und Struktur von Silberjodid.** (Bull. Soc. Chim. France **1949**, Nr. 5/6, 463). **II. Verschiedene Einflüsse** (ib. S. 465—470).

Die Arbeiten stellen eine Studie dar über den Einfluß von Ionenüberschuß, Geschwindigkeit des Zusammengebens der Reagenzien und des p_H der Lösungen auf die Bildung, das Adsorptionsverhalten und die Flockung des AgJ bei der Reaktion wäßriger $AgNO_3$- und KJ-Lösungen zwischen 16,5 und 18,5°. Im Falle von Ag^+-Überschuß adsorbiert die Fällung $AgNO_3$, und es kommt unter gewissen Bedingungen zur Bildung von Ag_2NO_3J. Überschuß an KJ veranlaßt Anlagerung von J_2 und Adsorption von K^+ in äußerer Sphäre. Während im ersteren Falle starke Flockung eintritt, sind diese Bedingungen im zweiten Falle nicht gegeben. Über den sehr komplizierten Einfluß des p_H der Lösung muß auf das Original verwiesen werden.

E. Gruner (Clausthal)

Nicholson, M. M.-Cambridge, **Wirkungskräfte zwischen schwimmenden Teilchen.** (Proc. Cambridge philos. Soc. **45**, Teil 2, 288, 1949).

Bezugnehmend auf das Braggsche dynamische Gittermodell aus schwimmenden Bläschen [W. L. Bragg, J. F. Nye, Proc. Roy. Soc. A **190**, 474, 1947; Naturwiss. **34**, 328, 1947] wird eine quantitative (mathematische) Studie über die Kräftewirkungen gegeben, die zwischen den auf einer Flüssigkeit schwimmenden Bläschen statthaben. Es zeigt sich, daß die Kräfte zwischen schwimmenden Bläschen etwa denselben Gesetzen gehorchen, wie sie zwischen inerten Gasatomen herrschen, d. h. daß sie den van der Waalsschen Attraktionskräften sehr ähnlich sind. Dementsprechend sind auch die Kurven, die sich aus der Beziehung von potentieller Energie und Teilchenabstand ergeben, im Glasbläschensystem nahezu identisch mit den von Krypton- und Argonatomen in den reinen Gasen.

E. Gruner (Clausthal)

Fischer, E. K., **Notiz über den Ursprung des Ausdruckes „Rheologie".** (J. Colloid Sci. **3**, 73, 1948).

Der Ausdruck „Rheologie" als Zusammenfassung von Elastizität, Viskosität und Plastizität wurde 1929 von E. C. Bingham und J. R. Crawford eingeführt und hat sich seitdem weitgehend eingebürgert. Er wurde jedoch schon 1901 in der Biologie als Gegensatz zur Limnologie von Forel benutzt, hat sich aber hier scheinbar nicht durchgesetzt.

A. Münster (Mannheim)

Fischer, E. K. u. Ch. H. Lindsley, **Pseudoplastische Fließeigenschaften von lyophilen Kolloiden.** (J. Colloid Sci. **3**, 111, 1948).

Es werden rheologische Messungen an zwei typischen pseudoplastischen Stoffen, Methylzellulose und Stärke, mitgeteilt. Die Messungen werden mittels eines Rotationsviskosimeters ausgeführt. Die angewandten Berechnungsmethoden liefern Werte in absoluten Einheiten. Beim Vergleich der Daten mit den in Kapillarviskosimetern erhaltenen ergibt sich eine, im Hinblick auf die schlechte Definition der Schergeschwindigkeit bei den letzteren, befriedigende Übereinstimmung. Die beschriebene Methode ist relativ einfach und geeignet, fehlerhafte Methoden, wie sie häufig noch in der Industrie gebraucht werden, zu ersetzen.

A. Münster (Mannheim)

Haward, R. N.-Manchester, **Polymerisation in diskreten Teilchen.** (J. Polymer. Sci. **4**, 273, 1949).

Es wird gezeigt, daß die Teilung gewisser homogener Polymerisationssysteme in Tröpfchen von 10^{-4}—10^{-5} cm Durchmesser es wahrscheinlich macht, daß sich in jedem Tröpfchen nur eine aktive Kette befindet (falls die Kinetik der Reaktion sonst unverändert bleibt). Es wurden einige derartige Fälle untersucht. Dabei zeigte sich, daß dort, wo aktive Zentren in isolierten Tropfen gebildet werden, eine Erhöhung des Dispergierungsgrades eine Beschleunigung der Reaktion und eine Erhöhung der Kettenlänge bewirkt. Werden aktive Ketten paarweise gebildet, so sollte die gegenteilige Wirkung erzielt werden. Dafür gibt es keinen experimentellen Anhaltspunkt. Dagegen erklärt die Theorie die bei der Emulsionspolymerisation) (im Gegensatz zur Blockpolymerisation) erzielten hohen Polymerisationsgeschwindigkeiten und Kettenlängen.

A. Münster (Mannheim)

Buchdahl, R.-Springfield, Mass., **Rheologie thermoplastischer Stoffe. I. Polystyrol.** (J. Colloid Sci. **3**, 87, 1948).

Die Fließeigenschaften von Polystyrol werden mit einem Rotationsviskosimeter im Temperaturbereich von 15°—220° C untersucht. Es ergibt sich, daß es sich um ein Nicht-Newtonsches System handelt, in welchem bei 150° C die Schergeschwindigkeit in komplizierter Weise von der Zeit abhängt und nach einer gewissen Zeit um einen Faktor von ca. 100 steigt. Bei 190° sind diese Erscheinungen schwächer ausgeprägt und bei 220° in dem untersuchten Bereich verschwunden. Dagegen findet man hier eine sehr starke nicht lineare Abhängigkeit der Schergeschwindigkeit von der Scherkraft. Bei kurzzeitigen Deformationen wird eine beträchtliche elastische Erholung beobachtet. Die Ergebnisse werden unter dem Gesichtspunkt der molekularen Struktur qualitativ diskutiert.

A. Münster (Mannheim)

Dow, R. B., **Die Cragoesche L-Funktion für die Viskosität von Ölen unter Druck bei gewissen Temperaturen.** (J. Colloid Sci. **3**, 99, 1948).

Um die Abhängigkeit der Viskosität von Schmierölen von Druck, Temperatur und Zusammensetzung darzustellen, wurde von Cragoe (1933) eine Funktion L eingeführt, welche durch die Gleichung $\eta = A \exp.(B/L))$ definiert ist, wo A und B für jedes Öl empirische Konstanten sind. Diese Funktion wird für 12 representative Öle über ein größeres Druck- und Temperaturgebiet aus neueren Meßdaten berechnet. Die Cragoesche Gleichung wird vom Standpunkt der Theorie der Reaktionsgeschwindigkeit interpretiert. Es wird vermutet, daß man, um die Druckabhängigkeit der Viskosität zu verstehen, Orientierungseffekte berücksichtigen muß.

A. Münster (Mannheim)

Spencer, R. S. und R. E. Dillon-Midland, Mich., **Fließeigenschaften von geschmolzenem Polystyrol.** (J. Colloid Sci. **3**, 1948).

Das Nicht-Newtonsche Fließen eines Polystyrols vom Molekulargewicht 360000 wurde im Temperaturbereich von 165°—250° C bei Scherspannungen von $0{,}2 \cdot 10^5$—$30 \cdot 10^5$ dyn. cm^{-2} im Kapillarviskosimeter untersucht. Die Beziehung zwischen Schergeschwindigkeit und Scherspannung wurde bestimmt und in einer empirischen Gleichung formuliert. Der Grenzwert der Viskosität für die Scherspannung Null und seine Abhängigkeit von der Temperatur wurde berechnet. Während des Fließens durch die Kapillare wurde molekulare Orientierung beobachtet. Daraus ergibt sich eine Methode, um die Beziehung zwischen hochelastischem Zug und Scherspannung aus Messungen der Orientierung und Fließgeschwindigkeit zu bestimmen. Nach dieser Methode wurde der mittlere Scherungsmodul zu $3{,}31 \cdot 10^5$ dyn/cm^2 bestimmt.

A. Münster (Mannheim)

Bose, A. N.-Lucknow, **1. Änderung der absoluten Viskosität mit der Konzentration. Gelöste organische Stoffe in nichtwäßrigen Lösungsmitteln.** (J. Ind. Chem. Soc. 26, 67, 1949). **2. Änderung der absoluten Viskosität mit der Temperatur. Gelöste organische Stoffe in nichtwäßrigen Lösungsmitteln.** (J. Ind. Chem. Soc. **26**, 78, 1949). **3.** Chatterjee, A. C. und A. N. Bose, **Änderung der relativen Viskosität mit der Temperatur. Gelöste organische Stoffe in nichtwäßrigen Lösungsmitteln.** (J. Ind. Chem. Soc. **26**, 91, 1949).

In Fortführung früherer Arbeiten (J. Ind. Chem. Soc. **25**, 33, 1948) wird die Viskosität von Lösungen einer größeren Anzahl organischer Stoffe in organischen Lösungsmitteln in Abhängigkeit von Konzentration und Temperatur bestimmt. Für den ersten Fall wird die Taimini-Gleichung $\log \eta = \Theta_c + \Phi$, für den zweiten Fall die Gleichung von Andrade $\log \eta = A + B/T$ als gültig gefunden. Die Faktoren Θ, Φ, A und B werden berechnet. In ähnlicher Weise wird die Änderung der relativen Viskosität mit der Temperatur behandelt.

E. Gruner (Clausthal)

Amat, M.-Barcelona, **Beiträge zum Studium des kolloiden Chromhydroxydes.** (Ann. Real Soc. Espanola Fis. Quim. **45 B**, 387, 1949).

Die mittels ClO_4' als peptisierendes Agens erhaltenen Chromhydroxyd-Sole sind sehr stabil und weisen hohen osmotischen Druck auf. Durch Eindampfen bis zu einer bestimmten Konsistenz bzw. durch Filtration mittels Zelluloseazetat-Filters erhält man ein reversibles Gel. Das Sol wirkt als Fällungsmittel für verschiedene organische Kolloide, jedoch nicht bei frisch bereiteten Gelatinelösungen. Eine quantitative Studie über die fällende Wirkung des Chromhydroxyd-Sols wird angekündigt.

E. Gruner (Clausthal)

Stow, F. S., K. H. Horowitz und J. H. Elliot, **Anpassung des Steighöhen-Kapillar-Viskosimeters an den Bereich hoher Viskositäten.** (J. Colloid Sci. **4**, 321, 1949).

Das Steighöhen-Kapillarviskosimeter wurde für den Bereich 10^3—10^5 poise — und darüber — und niedriger maximaler Schergeschwindigkeit umkonstruiert, Arbeitsweise und Fehlermöglichkeiten untersucht. Eichung erfolgt mit Hydroabietylalkohol (50000—70000 poise) bei Zimmertemperatur. — Die von E. O. Rhodes, E. W. Volkmann und C. T. Barker (Eng. News Record Nov. 21, 1935) entwickelte Gleichung erwies sich zur Prüfung des Instrumentes zunächst als ungeeignet. — Vergleichende Messungen mit dem Kugelfallviskosimeter bei vergleichbaren maximalen Schergeschwindigkeiten 0,001—0,015 sec^{-1} geben bei der schließlich gewählten Bauart gute Übereinstimmung. — Für die Messungen mit dem Kugelfallviskosimeter wurde die Faxensche Modifikation des Stokesschen Gesetzes benutzt [Ann. Physik **68**, 8 (1922)]. — Die besonderen Vorteile des Viskosimeters sind: geringe Stoffmenge, leichte Entfernung von störenden Blasen, niedrige, aber kontinuierlich veränderbare Schergeschwindigkeit.

Sippel (Freiburg i. B.)

Corrin, M. L.-Chicago, **Der Einfluß der Salzkonzentration und der Kettenlänge auf die kritische Konzentration kolloider Elektrolyte.** (J. Colloid Sci. **3**, 333, 1948).

Wäßrige Lösungen von Salzen langkettiger aliphatischer Carbonsäuren und verwandter Stoffe zeigen bei einer bestimmten Konzentration, der sog. kritischen Konzentration, eine sprunghafte Änderung ihrer physikalischen Eigenschaften. Der Effekt wird als Folge der plötzlich einsetzenden Mizellbildung angesehen. Für die Abhängigkeit dieser kritischen Konzentration des kolloiden Elektrolyten C von der Konzentration der vorhandenen Gegenionen C_g wurde experimentell schon früher die empirische Beziehung $\log c = -k_1 \cdot \log c_g + k_2$ gefunden in der k_1 und k_2 Konstanten sind. Verf. behandelt die Mizellbildung wie einen reversiblen Vorgang und wendet auf sie das Massenwirkungsgesetz an. Es gelingt so, die empirische Formel theoretisch abzuleiten. Dabei ergibt sich speziell k_1 zu n/m, wobei n die Zahl der Gegenionen, m die Zahl der langkettigen Ionen bedeutet, die eine Mizelle aufbauen. Durch experimentelle Bestimmung von k_1 kann also dieses Verhältnis ermittelt werden.

Ähnliche Überlegungen führen zur theoretischen Ableitung der vorher ebenfalls empirisch gefundenen Formel $\log c = k_3 N + k_4$, durch die der Einfluß der Kettenlänge (N = Zahl der C-Atome) auf die kritische Konzentration wiedergegeben wird. k_3 und k_4 sind Konstanten, wobei speziell k_4 ein Maß für die freie Energie der Mizellbildung ist.

H. Corte (Mannheim)

Schulman, J. H. u. D. P. Riley-Cambridge, **Röntgenuntersuchungen der Struktur von durchsichtigen dispersen Öl-Wasser-Systemen I.** (J. Colloid Sci. **3**, 383, 1948).

Aus Röntgenstrahluntersuchungen an wäßrigen Seifenlösungen wurde schon früher geschlossen, daß die Seifenlamellen aus dicht gepackten Mizellen von je 80—180 vertikal orientierten Seifenmolekülen bestehen mit einem Abstand der polaren Gruppen von 40—100 Å. Die Verff. untersuchten die Veränderung dieser Struktur nach Zusatz von polaren und unpolaren Flüssigkeiten (oils). Es zeigte sich, daß die Mizellen mit Wasser stark, mit unpolaren Flüssigkeiten (Benzol) nur schwach quellen, daß dagegen nach Zusatz polarer Flüssigkeiten (benutzt wurde p-Methylcyclohexanol) sowohl mit Wasser als auch mit Benzol eine starke Quellung möglich ist. Die untersuchten Systeme Benzol-Alkohol-Seife in Wasser erwiesen sich bei niedrigeren Seifenkonzentrationen je nach dem Mischungsverhältnis als Emulsionen von sphärischen Öl-

tropfen in Wasser oder Wasser in Öl, wobei jedes Tröpfchen durch eine gemischte Seifen-Alkohol-Schicht stabilisiert wird. H. Corte (Mannheim)

Debye, P.-New York, **Bemerkung zur Lichtstreuung in Seifenlösungen.** (J. Colloid Sci. **3**, 407, 1948).

Durch Trübungsmessungen an Seifenlösungen wurden die bisherigen Vorstellungen über den Einfluß der Salzkonzentration und der Kettenlänge auf die kritische Konzentration, d.i. die Konzentration bei der sprunghaft Mizellbildung, verbunden mit starker Trübung der Lösung erfolgt, bestätigt und erweitert. So zeigte sich am Beispiel des Dodecylaminhydrochlorids (DAH), daß das Molekulargewicht der Mizelle von 17 300 (entsprechend 66 DAH-Molekülen) bei Zusatz von 0,046 Molen NaCl/Liter auf 37 200 ansteigt und die Mizel bildung selbst bei niedrigeren Seifenkonzentrationen einsetzt. Cl- ist ohne nennenswerte Änderung des Effektes durch andere einwertige negative Ionen ersetzbar. Die Konzentration Kationen ist ohne Einfluß. Die Erniedrigung der kritischen Konzentration mit steigender Kettenlänge ist ebenfalls von einem Anstieg der Zahl der Einzelmoleküle pro Mizelle begleitet.

Theoretisch wird die Mizellbildung beschrieben durch das Zusammenwirken Coulombscher Abstoßungskräfte großer Reichweite zwischen den polaren Einzelgruppen und van der Waalsscher Attraktion geringer Reichweite zwischen den Kettenrümpfen. Die beiden Energieanteile lassen sich berechnen und der Werte lassen sich experimentell stützen, wofür Beispiele angeführt werden.

H. Corte (Mannheim)

Davis, E. W. und J. H. Elliot, **Der gegenwärtige Stand der Bestimmung der Viskositätszahl (intrinsic viscosity).** (J. Colloid Sci. 4, 313, 1949).

Die Arbeit gibt technische Anweisungen für die rasche praktische Messung, bes. betr. die Vermeidung von Fehlern; zur Extrapolation auf die Konzentration Null werden die Gleichungen [1]) von Martin und [2]) von Baker empfohlen:

$$\log \eta_{sp}/c = \log [\eta] + k [\eta] c; \quad (1)$$

$$\eta_r = \left(1 + \frac{[\eta] c}{a}\right)^a, \quad (2)$$

wobei die zweite auch für höhere Konzentrationen ihre Gültigkeit behält. Für praktische Zwecke kann $a = 8$ gesetzt werden zwecks bequemer graphischer Darstellung. — Reihenentwicklung und Vereinfachung führt zu der für niedrige Konzentrationen gültigen Beziehung: $(a-1)/2a = 2{,}303\ k$.

Die Martinsche Gleichung wird an Lösungen von Zellulose, Nitrozellulose und Zelluloseazetat bestätigt gefunden. Sippel (Freiburg i. Br.)

IV. Methoden, Apparate, Analyse

Billmeyer, F. W. jr.-Arlington, N. J., **Methode zur Berechnung der Viskositätszahl.** (J. Polymer. Sci. **4**, 83, 1949).

Es wird eine Anzahl von Gleichungen für die Berechnung der Viskositätszahl aus einer Messung der relativen Viskosität bei einer leicht zugänglichen Konzentration vorgeschlagen. Ihre Anwendbarkeit wird an experimentellen Daten erläutert.

A. Münster (Mannheim)

Bikerman J. J.-New Jersey, **Ein Penetroviskosimeter für hochviskose Flüssigkeiten.** (J. Colloid Sci. **3**, 75, 1948).

Es wird ein Viskosimeter beschrieben, bei welchem die Viskosität aus der Fallgeschwindigkeit eines schweren Messingstabes in der Meßflüssigkeit berechnet wird. Diese befindet sich in einem zu dem Stab koaxialen Zylinder. Der Apparat ist für Viskositäten > 1000 Poise anwendbar. Die Meßgenauigkeit wird mit ± 1—2% angegeben.

A. Münster (Mannheim)

Yang, J. T. und M. Haïssinsky, **Chromatographische Trennung von Actinium und Lanthan.** (Bull. Soc. Chim. France **251**, Nr. 5/6, 546, 1949).

Um die bei den verschiedenen chemischen Reaktionen verschiedene Stellung des Actiniums zu den seltenen Erden weiter aufzuklären wurden Versuche zur chromatographischen Trennung beider Elemente unternommen. Verwendet wurde eine Lösung der Nitrate von ^{140}La (Halbwertszeit 40 Std.) und MsTh 2, Isotop von Ac (Halbwertszeit 6,13 Std.). Als Kolonnenfüllung diente der Basenaustauscher Amberlit IR 100 von bestimmter Korngröße, der mit Ammoniumzitratlösung von gleichem pH wie das der Ac/La-Lösung, vorbehandelt war. Es ergibt sich, daß die Trennung der beiden Elemente um so vollständiger ist, je schwächer die zur Vorbehandlung dienende Zitratlösung war. Als optimale Bedingung ergibt sich die Vorbehandlung mit Zitratlösung < 1% bei p_H 5.

E. Gruner (Clausthal)

Küchler L.-Göttingen, **Zur Berechnung des Molgewichtes aus den Sedimentations- und Diffusionsgeschwindigkeiten in nicht idealen Lösungen.** (Z. Elektrochem. **53**, 219, 1949).

Da Lösungen hochpolymerer Substanzen schon bei den geringsten Konzentrationen, die noch der Messung zugänglich sind, merkliche Abweichungen von den Grenzgesetzen für unendliche (ideale) Verdünnung aufweisen, darf die Konzentrationsabhängigkeit der „Sedimentationskonstanten" s und der „Diffusionskonstanten" D bei der Ermittlung des Molgewichtes nicht vernachlässigt werden. Es ist daher entweder Messung bei mehreren Konzentrationen und Extrapolation auf die Konzentration Null oder Aufstellung von Extrapolationsformeln notwendig. 1/s und D ändern sich in verdünnten Lösungen linear mit der Konzentration. Es werden verschiedene theoretisch oder empirisch begründete Beziehungen für die Konstanten der linearen Gleichungen einander gegenübergestellt. Der Zusammenhang mit der Viskosität wird diskutiert. Ein abschließendes Urteil ist noch nicht möglich.

R. Haase (Marburg)

Macdonald, W. S. u. A. Ushakoff, **Ein Gerät zur Messung der Spannungsrelaxation bei Hochpolymeren.** (J. Colloid Sci. **3**, 135, 1948).

Es wird ein Apparat beschrieben, der automatisch die Spannung als Funktion der Zeit bei gegebenem konstantem Zug (Kompression, Dehnung, Scherung) aufzeichnet. Die Darstellung der Spannungsrelaxation gegen die Zeit in einfach logarithmischen Koordinaten ergibt Gerade. Es wurde festgestellt, daß sich die aus einem Versuch von einigen Stunden gewonnenen Geraden über mindestens 1800 Stunden extrapolieren lassen.

A. Münster (Mannheim)

Green, H.-Los Angeles **Über den Einfluß der Fließkurve auf die Entwicklung der modernen Viskosimeter.** (J. Colloid Sci. **3**, 129, 1948).
Kurze zusammenfassende Übersicht.
A. Münster (Mannheim)

Mason, W. P., **Messungen der Viskosität und Scherelastizität von Flüssigkeiten mittels Scherschwingungen in Kristallen.** (J. Colloid Sci. **3**, 147, 1948).
Durch Torsions- und Scherschwingungen von Kristallen lassen sich entsprechende Wellen in Flüssigkeiten erzeugen. Daraus ergibt sich die Möglichkeit, Viskosität und Scherelastizität von Flüssigkeiten zu messen. Es werden Methoden diskutiert, solche Schwingungen in Kristallen von prim. Ammoniumphosphat und Quarz zu erzeugen. Berechnungen zeigen, daß solche Kristalle in leichten Flüssigkeiten hohe Schergeschwindigkeiten bewirken. Dies ermöglicht eine Untersuchung des Einflusses hoher Schergeschwindigkeiten auf die Viskosität. Nach dieser Methode wurden Polyisobutylen, Arochlor und Silicon-Kitt untersucht. Die beiden letzteren zeigen Scherelastizitäten von der Größenordnung der Kristalle, während bei dem ersten der Schermodul viel niedriger liegt. Es wird vermutet, daß dies auf einer Kombination von Rotation und Translation beruht, die verschiedene Aktivierungsenergien besitzen.
A. Münster (Mannheim)

Froning, J. F., M. K. Richards, T. W. Stricklin und S. G. Turnbull **Reinigung und Verdichtung von Fluor.** (E. I. DuPont de Nemours & Co., Inc., Wilmington. Del.). (Ind. Engng. Chem **39**, 275, 1947).
Die Verdichtung von Fluor in Nickel- und Stahlzylindern bei einem Druck von 400 (amer.) Pfund je Quadratzoll ist durch die Verflüssigungsdruck-Destillation erreicht worden. Die Hauptverunreinigung des zu verflüssigenden Fluors ist Fluorwasserstoff; insbesondere zur Verhütung von Eisbildung (Entstehen fester Anteile) bei der Verflüssigung war bei dem Elektrolytfluor der Fluorwassergehalt unter 0,5 Vol. % zu reduzieren. Es wurden hierfür zwei Methoden untersucht, einmal die Abkühlung auf — 70° C, zum anderen Adsorption bei 100° mit Natriumfluorid; die beste Wirkung, d. h. die weitestgehende Entfernung des Fluorwasserstoffes wurde durch eine Kombination der beiden Verfahren erreicht. Besondere Aufmerksamkeit wurde auch den Sicherheitsfaktoren bei der Fluorverflüssigung gewidmet: Fluor kann durch gewöhnliche Spedition gefahrlos in Nickel- oder Stahlzylindern versandt werden, wenn diese Behälter 5 (amer.) Pfund Gas bei einem Druck von 400 (amer.) Pfund/Quadratzoll enthalten: die Bedienung von unter Fluordruck stehenden Apparaten sollte durch in einem gewissen Abstand stehende Kontrollgeräte durch einen Schutzwall geschehen, auch die Anwendung von Fluor bei viel höherem Druck (1500—2000 amer. Pfund/Quadratzoll) kann für Feldversuche empfohlen werden.
W. Wittelsbach (Karlsruhe)

Jayaraman, A. und B. S. Srikantan-Madras **Das System Al_2O_3/H_2O in Beziehung zu den Eigenschaften der Tonerde als Entwässerungsmittel.** (J. Ind. Chem. Soc. **26**, 63, 1949).
Aus einer Diskussion der Entwässerungsisobaren von Tonerdehydraten verschiedener Herstellung wird geschlossen, daß ihre katalytische Aktivität als Entwässerungskatalysator abhängig von ihrer Fähigkeit ist Wasser in zeolythischer Bindung zurückzuhalten. Die Abgabe des zeolythischen Wassers bewirkt durch die Erhöhung der Schichtgitterabstände eine erhöhte katalytische Aktivität. Tonerdepräparate, die die Neigung haben, definierte Hydrate zu bilden, sind schlechte Katalysatoren.
E. Gruner (Clausthal)

Weber, H. H. und H. Portzehl-Tübingen, **Technisches über Kolloidmessungen I. Die Messung sehr kleiner osmotischer Drucke.** (Makromol. Chem. **3**, 132, 1949).
Es wird eine Anordnung beschrieben, die es gestattet, kleine osmotische Drucke mit einer Genauigkeit von wenigen hundertstel mm Hg zu messen. Hierzu ist es notwendig, sehr durchgängige hochpermeable Kollodium-Membrane, hergestellt nach Trendelenburg aus alkoholisch-ätherischer Lösung (Pflügers Arch. **199**, 237, 1923) zu verwenden; wenn die Membran zu wenig permeabel ist, können sich minimale Differenzen der Kristalloidkonzentration „Innen" und „Außen" sehr lange erhalten und die gesuchten Höhendifferenzen durch eine kleine kristalloidosmotische Komponente überlagern. Falsche Gleichgewichte der Druckeinstellung werden weiter vermieden, wenn die Einstellzeit tunlichst klein gehalten wird. Schließlich muß der Kapillarität des Steigrohres besondere Aufmerksamkeit zugewendet werden; sie muß an allen Stellen des Rohres gleich und über die Zeit der Versuchsdauer konstant sein. Es ist notwendig, die diesem Zweck dienenden 20 mm-Röhren mit Perchlorat-Nitrat-Schwefelsäure mehrere Tage lang zu reinigen; man hat dann mit keinem größeren Fehler als 0,035 mm zu rechnen. Über die Art der Ablesung mit dem Mikrometerokular werden genaue Vorschriften gegeben; ehe man die Benetzungskante der Außenflüssigkeit gegenüber dem Innenmeniskus festlegt, ist ein Vergleich des wasser- und des kolloidgefüllten Osmometers, d. h. ein Vergleich von kapillarem und osmotischem Druck, notwendig.
W. Wittelsbach (Karlsruhe)

Alexander, G. B.-Utah, **Die chromatographische Trennung von Perrhenium- und Molybdänsäure.** (J. Amer. chem. Soc. **71**, 3043, 1949).
Perrhenium- und Molybdänsäure lassen sich auf chromatographischem Wege quantitativ trennen, wenn man in 1,95 n schwefelsaurer Lösung arbeitet und Norit A als Adsorptionsmittel benutzt. Perrheniumsäure wird dabei stärker und schneller adsorbiert als Molybdänsäure. Die Freundlichschen Adsorptionsisothermen werden bestimmt. Das nicht mit der Gleichgewichtstheorie übereinstimmende Verhalten der Molybdänsäure wird auf deren sehr geringe Adsorptionsgeschwindigkeit zurückgeführt.
E. Gruner (Clausthal)

Jasmund K.-Göttingen, **Abtrennung und Bestimmung von kolloidalen Kornklassen mit einer Durchlaufzentrifuge.** (Heidelberger Beiträge zur Mineralogie und Petrologie **1**, 341, 1949).
Beim langsamen Durchlaufen einer sehr verdünnten stofflich homogenen kolloiden Suspension von Quarz separieren sich die Teilchen nach ihren Korngrößen und bilden ein „Korngröße-Spektrum".

Dieses Prinzip wird mit der Abtrennung durch Zentrifugieren kombiniert und rechnerisch behandelt. Zur experimentellen Durchführung werden 2 Methoden beschrieben: 1. Aus der gewichtsmäßigen Verteilung des im rotierenden Hohlzylinder abgeschiedenen Niederschlages wird die Verteilungskurve des suspendierten Materials ermittelt („Spektrenmethode"). 2. Die Abtrennung der Kornklassen wird durch wiederholtes Auszentrifugieren vorgenommen („Trennmethode"). Hier kann man bei voller Ausnutzung der Leistung der Zentrifuge die Größenklassen 2μ — $0{,}5\mu$, $0{,}5\mu$ — $0{,}12_5\mu$, $0{,}12_5\mu$ — $0{,}03_6\mu$ erhalten. Bei hinreichender Verdünnung stimmt die nach der „Trennmethode" erhaltene Verteilungskurve mit der nach der „Spektrenmethode" ermittelten innerhalb der erreichbaren Genauigkeit überein. Elektronenmikroskopische Untersuchungen bestätigen das rechnerische Ergebnis. E. Gruner (Clausthal)

VI. Biochemie und Medizin

Schwan, H.-Frankfurt a. M., **Die Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante von Blut bei Niederfrequenz.** (Z. Naturforsch. **3b**, 361, 1949).

Da die Natur der Dispersion der DK im Wellenbereich zwischen 10 und 1000 m durch Untersuchung der Frequenzabhängigkeit nicht geklärt werden kann, wird das durch Ermittlung der Temperaturabhängigkeit mit menschlichem Blut versucht. Die Schwierigkeiten bei den niedrigen Frequenzen (relativ gute Leitfähigkeit, störende Polarisationseffekte, Ausschaltung von Alterungswirkungen) werden durch eingehende meßtechnische Untersuchungen behoben. Im Gegensatz zur Leitfähigkeit erweist sich die DK nicht als temperaturabhängig, so daß die Dispersionserscheinungen im mittelfrequenten Gebiete auf inhomogener Struktur des Materials beruhen müssen. H. H. Pfeiffer (Bremen)

Schropp, W.-Weihenstephan, **Über die Rolle von Kupfer und Mangan im Leben der höheren Pflanzen.** (Z. Naturforsch. **3b**, 381, 1949).

Über die Untersuchungen von J. Erkama (Suomalaisen Tiedeak. Toimit. [A II] **25**, 1—105, 1947) und die von ihm benutzte Literatur ist vom Vorkommen der beiden Elemente nebst Fe, von ihrem Einfluß auf das Wachstum von Wasserkulturen der Erbse (Zurückführung von Krankheitssymptomen durch Mangel oder Überschuß der beiden Elemente auf Gleichgewichtsstörung des Ferro-Ferri-Redoxsystems von Plasma oder Zellsaft) und von ihrem Einfluß auf die Bildung gewisser Biokatalysatoren im Stoffwechsel berichtet worden. Cu ist als prosthetische und als Wirkungsgruppe ziemlich fest an die Eiweiße gebunden, Mn lockerer als bloßes Komplement des Ferments und daher ersetzbar. Die physikochemischen Wirkungen der beiden neben Fe wichtigen Übergangselemente werden auf relative Kleinheit ihrer Ionen, wechselnde Valenz, große magnetische Suszeptibilität und das Vermögen zu Komplexbildung zurückgeführt. H. H. Pfeiffer (Bremen)

Heinz, E.-Univ. Kiel, **Probleme bei der Diffusion kleiner Substanzmengen innerhalb des menschlichen Körpers.** (Biochem. Z. **319**, 482, 1949).

Für die Berechnung der Verteilung von löslichen Substanzmengen, die infolge ihrer Kleinheit osmotisch nicht in Erscheinung treten, wird ein die Verhältnisse im menschlichen Körper vereinfachendes Modellsystem zugrunde gelegt, das aus drei durch Membranen getrennten Kammern besteht, die dem gewebehaltigen Injektionsraum, dem Blut- und Ausscheidungsraum entsprechen. Für die Konzentration im Blut ergibt sich eine Funktion, die derjenigen einer gedämpften Schwingung gleicht. Die Koordinaten des Maximums der Verteilungskurve ergeben Konstanten, die für die Resorption und Ausscheidung charakteristisch sind. Die mathematischen Ableitungen werden mit den experimentellen Befunden bei der Diffusion einer in die Bauchhöhle injizierten 20proz. Natrium-Globuzidlösung verglichen. Dabei ergibt sich, daß die physikalisch abgeleiteten Diffusionsgleichungen weitgehend auf die Verteilungsvorgänge im menschlichen Körper angewendet werden können.

H. E. Schultze (Marburg)

Heinz, E. und H. Netter-Univ. Kiel, **Physikochemische Grundlagen der Regulation des Kolloiddruckes im Blut.** (Biochem. Z. **319**, 529, 1949).

Mit Hilfe des von Hepp (Z. ges. exper. Med. **99**, 709, 1936) konstruierten Onkometers durchgeführte Versuche zeigen, daß der kolloidosmotische Druck des Serums mit fallendem p_H kleiner wird. Um richtige Werte zu erhalten, muß daher die CO_2-Spannung berücksichtigt werden. Im Vollblut kann der Einfluß der CO_2 in Abhängigkeit vom Volumen der Blutkörperchen aufgehoben, bzw. verringert oder umgekehrt werden. Diese Regulation wird durch einen vom p_H abhängigen Einstrom von Wasser in die Blutzellen bewirkt, demzufolge sich der CO_2-Einfluß bei normalen Hämatokritwerten heraushebt. Es gelingt, die Differenz zwischen der scheinbaren Kolloiddrucksteigerung und dem Wasserabstrom durch die Größe des Lösungsvolumens der Bluteiweiße quantitativ zu erklären. Die Ermittlung des Volumeneffektes der Proteine erfolgt hierbei durch Verdünnungskurven bei konstantem p_H (Ringerlösung), die zur Bestimmung eines Volumenkorrekturfaktors h führen. Die Größe desselben hängt im wesentlichen vom jeweiligen Donnangleichgewicht ab.

H. E. Schultze (Marburg)

Wegner, E.-ehem. Gebirgsphysiol. Inst. St. Johann, Tirol, **Beitrag zur Kenntnis des Kathepsins.** (Biochem. Z. **319**, 549, 1949).

Das von Lang und Wegner (Biochem. Z. **318**, 462, 1948) isolierte hämoglobinspaltende Kathepsin T hat ein p_H-Optimum zwischen p_H 3,5 und 3,7. Es wird von Jodessigsäure nicht gehemmt, wohl aber durch Cu^{++} und Mn^{++}. Hämoglobin vom Kalb wird offenbar aus konstitutiven Gründen besser gespalten als Hämoglobin vom Hund.

H. E. Schultze (Marburg)

Werle, E. u. R. Bauereis-Chir. Klin. München, **Nachweis und Kennzeichnung einer Anti-Mukopolysaccharase.** (Biochem. Z. **319**, 542, 1949).

In manchen Kulturen von Welsch-Fränkelbazillen findet sich akzessorisch ein mit der Toxinwirkung nicht im Zusammenhang stehendes meuzinspaltendes Ferment, das durch Rinderserum völlig gehemmt wird. Die Wirkung der Anti-Mukopolysaccharase ist zeit- und p_H-gebunden. Vermutlich ist der Hemmfaktor selbst ein Ferment. Er kommt in geringerer Menge auch im Schweine- und Pferdeserum, nicht aber im Menschenserum vor. Mit dem Anti-Invasin von Haas (J. biol. Chem. **163**, 63, 1946; **170**, 757, 1947) scheint die Anti-Mukopolysaccharase nicht identisch zu sein.

H. E. Schultze (Marburg)

Desnuelle, M. P. - Marseille, **Einige neue chemische Verfahren zur Aufklärung der Eiweißstruktur.** (Bull. Soc. Chim. France **251**, Nr. 5/6, 1949).

Die umfangreiche, mit 175 Literaturzitaten versehene Arbeit vermittelt eine umfassende Übersicht über den neuesten Stand chemischer Eiweißforschung. Gliederung: I. Die Totalhydrolyse der Eiweißkörper. A. Die Bestimmung der Aminosäuren. 1. Technik. (Jonophorese, Chromatographie, andere Methoden). 2. Anführung von Analysenresultaten. 3. Erläuterung derselben. B. Abänderungen in der Liste der bisher als „natürlich" vorkommend betrachteten Aminosäuren. C. Etwaige Anwesenheit von Aminosäuren der d-Serie. II. Der teilweise Abbau von Proteinen. A. Das Vorkommen offener Peptidketten in einigen Proteinen. B. Partieller Abbau auf chemischem Wege. (Teilweise Hydrolyse von Peptidketten, Spaltung präformierter Peptidketten). Partielle enzymatische Hydrolyse. III. „Reaktionsfähigkeit" der Seitengruppen (Thiol-, Phenol- und Aminogruppen).

H. E. Schultze (Marburg)

Marx, R. u. H. Bayerle - Pathol. Inst. München **Über die methodischen Möglichkeiten vergleichend quantitativer Bestimmung der gebundenen Plasmaproteinaseaktivität.** (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **283**, 215, 1949).

Zur Bestimmung des normalerweise durch einen Inhibitor gehemmten Plasma-Trypsins wird die durch H_2O-Verdünnung und Ansäuern (pH 5,6) vom Hemmstoff befreite Eiweißfällung 24 Stunden und länger bei 37° der Einwirkung auf Kasein überlassen und die Menge der gebildeten tyrosinhaltigen Hydrolyseprodukte kolorimetrisch mit Hilfe von Phenolreagens erfaßt. Obgleich das vorgeschlagene Verfahren durch Verwendung von Streptokinase, die sich bekanntlich zur Freilegung des Plasmatrypsins aus seiner inaktiven Vorstufe als geeignet erwiesen hat, noch verbessert werden soll, ermöglicht die derzeitige Ausführungsform folgende Feststellungen zu machen: 1. Das Plasmatrypsin ist sehr thermolabil und wird zum größten Teil schon durch 30 Min. langes Erhitzen auf 60° zerstört. 2. Der Gehalt des menschlichen Plasmas an Trypsin wird durch den des Kaninchenplasmas und vor allem durch den des Meerschweinchenplasmas wesentlich übertroffen. 3. Die Plasmatrypsinaktivität des Kaninchens wird durch parenterale Verabreichung von Kasein oder Edestin nicht erhöht. 4. Die prothrombinsenkende Einwirkung des Dicumarins ist ohne Einfluß auf den Trypsingehalt des Kaninchenplasmas.

H. E. Schultze (Marburg)

VII. Technische Kolloidforschung

c) Ton, Zement, Glas, Kohle, anorganische Farbstoffe

Valensi, G., **Untersuchungen über Schwefelkalkbrühen.** (Chim. Ind. **59**, 440, 1948).

Obwohl noch keine Resultate bzgl. des r_H und p_H vorliegen, scheint die fungizide Wirkung von der reduzierenden Kraft der Polysulfide und der aus deren Hydrolyse hervorgehenden Alkalinität herzurühren. Die Zusammensetzung ist von 2 Variablen abhängig: vom Gesamtschwefelgehalt und von dem Durchschnittsexponent γ (im CaS_γ).

W. Wittelsbach (Karlsruhe)

e) Textilveredlung

Kirst, W., **Waschfestere Wolle — Verringerung der Alkalilöslichkeit durch Einbau neuer Brückenglieder in das Wollkeratin.** (Melliand Textilber. **29**, 236, 1948).

Der Verfasser gibt einen Überblick über die bisher erschienenen Arbeiten. Eine Wollveredlung im Sinne einer höheren Alkalibeständigkeit wird erreicht, wenn die Wolle in reduziertem oder auch in nichtreduziertem Zustande mit polyfunktionellen Verbindungen, wie Dichloräthyläther, Dibromäthan, behandelt wird. Im ersten Falle bei der reduzierten Wolle, in der die Cystinbrücken zu SH-Gruppen gespalten sind, bilden sich dabei neue —S—R—S— Brückenglieder heraus. Daneben treten möglicherweise auch Verknüpfungen zwischen anderen Gruppen der Wolle ein, wie es bei der nicht reduzierten, veredelten Faser der Fall ist. Weiterhin wird die Umsetzung mit Di- oder Polyäthylenimin-Derivaten behandelt, wie Hexamethylen-Diäthylen-Harnstoff, wodurch die Beständigkeit gegen Alkalien und Säuren erhöht wird. Die technologischen und färberischen Eigenschaften der Fasern werden geprüft.

Teves (Mannheim)

Kling, W.-Düsseldorf, **Zur Kenntnis des Waschvorgangs IV.** (Melliand Textilber. **28**, 197, 1947).

In früheren Mitteilungen war experimentell gezeigt worden, daß der Waschvorgang bei öligen Anschmutzungen in einem Verdrängungsvorgang des Öls aus der Faseroberfläche besteht. Diese Arbeit befaßt sich mit den theoretischen Zusammenhängen. Für die einzelnen Phasen des Waschvorgangs werden die Oberflächen-, Grenzflächen-, Benetzungs- und Verdrängungsspannungen betrachtet, und es wird eine Gleichung für den Randwinkel aufgestellt, die den Verdrängungsvorgang charakterisiert.

Teves (Mannheim)

Kling, W.-Düsseldorf, **Zur Kenntnis des Waschvorgangs V.** (Melliand Textilber. **28**, 427, 1947).

Für die wichtigsten textilen Fasern Baumwolle, Wolle, Seide und Kunstseide wird die waschtechnisch interessierende spezifische Oberfläche berechnet. Die Berechnung erfolgt unter der Annahme, daß die einzelnen Fasern Zylinder sind. Für die mikroskopisch feststellbaren Abweichungen von der Zylinderform und für den submikroskopischen Feinbau werden Korrekturfaktoren eingeführt.

Teves (Mannheim)

Kling, W.-Düsseldorf, **Über Textilhilfsmittel.** (Melliand Textilber. **28**, 275, 1948).

Der Autor gibt einen umfassenden Überblick über das Gebiet der grenzflächenaktiven Verbindungen in der Textilveredlung und berücksichtigt dabei auch die Verhältnisse im Ausland. Der Begriff Grenzflächenaktivität wird erläutert und das Aussehen und die Wirkungsweise von grenzflächenaktiven Molekülen beschrieben. Nach einer aufgestellten Systematik der wasserlöslichen, grenzflächenaktiven Verbindungen (anionenaktive, nichtionogene und kationenaktive) werden die wichtigsten Gruppen besprochen und einige wichtige Handelsprodukte daraus genannt. U. a. sind aufgeführt: Neutralölsulfonate Fettsäurekondensationsprodukte (Igepone), Alkylsulfonate (Mersolate), Alkylbenzolsulfonate Benzimidazolderivate Eiweißkondensationsprodukte, Äthylenoxydprodukte (Igepale), quaternäre Pyridiniumverbindungen.

Teves (Mannheim)

g) Kautschukchemie

Gossot, J., **Die Befestigung von Kautschuk auf Metallen mit Hilfe neuer chemischer Kautschukabkömmlinge.** (Rev. gén. Caoutchouc **26**, 273, 1949).

Ein solches Klebmittel darf nicht thermoplastisch sein und die Adhäsionskraft seiner Teilchen muß der Kohäsion der Kautschukteilchen überlegen sein. Eigenschaften, Herstellung und Verwendung verschiedener Klebmittel werden beschrieben. Am geeignetsten erwies sich ein Reaktionsprodukt von Kautschuk mit Acrylsäurenitril, das nach folgender Vorschrift hergestellt wurde: In 250 T. Toluol werden 8 T. Benzoylsuperoxyd und 40 T. Acrylsäurenitril gelöst, 100 T. Crepekautschuk hinzugegeben, und nach Auflösung innerhalb von 30 Min. auf 110° aufgeheizt und im verschlossenen Gefäß 2 Stunden auf 105 bis 110° erwärmt. Die klebrige Masse wird auf dem Walzenmischwerk zerkleinert, mit heißer Luft getrocknet, zu Blättern ausgewalzt, und ein Alterungsschutzmittel zugefügt. Nach erfolgter Auflösung wurde die Verwendbarkeit dieses Klebmittels mit verschiedenen Kautschukmischungen an verschiedenen Eisen- und Leichtmetallegierungen sowie an plastischem Material überprüft.

K. Steiner (Dachau)

Fabre, R., **Die Lage auf dem Kautschukmarkt, graphisch dargestellt.** (Rev. gén. Caoutchouc **26**, 261, 1949).

Lehrreiche Statistik, enthaltend graphische Tabellen über monatliche Produktion, Verbrauch, Vorräte an Natur- und synthetischem Kautschuk, über Preis in den US, franz. Einfuhr, Pneumarkt in den US, sowie Zahlentafeln über Kautschukerzeugung und Ausfuhr in Indochina, Einfuhr und Verbrauch in Frankreich, Welterzeugung, -verbrauch und -vorräte in der Welt und in den USA.

K. Steiner (Dachau)

h) Leim, Gelatine, Stärke

Smart, Ch. L. und R. L. Whistler-Lafayette Ind., **Die Dehnungseigenschaften von Guaran-triazetat.** (J. Polymer. Sci. **4**, 87, 1949).

Guaran (ein Polysaccharid aus dem Samen von Cyamopsis psoralioides) besitzt kurze, aus einer Einheit bestehende Verzweigungen und steht daher in der Mitte zwischen unverzweigten Polysacchariden und solchen mit langen Verzweigungen wie Amylopektin. Es war daher von Interesse festzustellen, ob seine Filme die guten Eigenschaften der unverzweigten oder die Sprödigkeit der Polysaccharide mit langen Verzweigungen zeigen. Filme aus reinem Guaran-triazetat besitzen, wie die Verfasser feststellen, Zugfestigkeiten und Bruchdehnungen, die etwa denjenigen des Zellulose-triazetats entsprechen. Weichgemachte Filme geben hohe Dehnungen, zeigen Anisotropie, sind jedoch, wie die Röntgenprüfung ergibt, nicht kristallin, vermutlich infolge der Seitenketten, die im übrigen keinen ungünstigen Einfluß auf das Filmbildungsvermögen haben.

F. Bergmann (Frankfurt a. M.-Höchst)

i) Zellstoff, natürliche und künstliche Textilfasern, plastische Massen

Aggarwala, J. C. und J. L. McCarthy-Washington, USA., **Molekulargewichts-Verteilung in Bambus-Zellulosen.** (J. Ind. chem. Soc. **26**, 11, 1949).

Bambus-Holz (Dendrocalamus strictus) und 3 Bambus-Zellstoffe A, B und C, wurden mit Salpetersäure, Phosphorsäure und Phosphorpentoxyd nitriert. Diese Nitrierung verläuft ohne Abbau der Zelluloseketten und liefert polymeranaloge Nitrate. In keinem Fall wurde die theoretische Ausbeute an Nitrat erreicht. Die erhaltenen Nitrate wurden fraktioniert und der Durchschnittspolymerisationsgrad DP der einzelnen Fraktionen viskosimetrisch bestimmt. Zur Fraktionierung von Nitrat B wurde die Methode der fraktionierten Lösung verwandt. Lösungsmittel waren Gemische aus 95 proz. Äthanol und Äthylazetat. Die Nitrate von Bambusholz und von A und C wurden dagegen aus einer Azeton-Lösung mit Wasser fraktioniert gefällt. Diese Methode ist einfacher als erstere.

Durch Integration über die einzelnen Fraktionen ergaben sich für die unfraktionierten Nitrate folgende mittleren Polymerisationsgrade $\overline{P}$: 1620 (Holz), 1350 (A), 775 (B) und 1260 (C). Bei dem Bambusholz handelt es sich um einen über 10 Jahre alten Halm von ca. 20 cm $\varnothing$, bei den Zellstoffen um 3 ungebleichte, technische Produkte. A war ein Sulfat-Zellstoff (Aufschluß mit NaOH und Na_2S), B ein Natron- und C ein Sulfit-Zellstoff (Aufschluß mit 4,5% Mg-Bisulfit). Die Verteilungskurve der Molekulargewichte zeigt, daß 65 % der Zellulose im Bambusholz mittlere DP von 500—2000 besitzen, 26 % haben einen DP über 3000, 10 % unter 500. Bei Hemlock ($\overline{P}$ = 2000) und Fichte ($P = 1450$) dagegen liegen mittlere DP kaum vor. Diese Unterschiede in der Molekulargewichtsverteilung sind botanisch bedingt. Hemlock und Fichte gehören zu den Angiospermen, Bambus dagegen zu den monocotylen Gymnospermen.

Teves (Mannheim)

Feubel, A. und F. Hilgers, **Über das Herabsetzen der Quellfähigkeit von regenerierten Zellulosehydratfasern durch Trocknungsprozesse normaler und anomal hoher Temperaturen.** (Melliand Textilber. **29**, 233, 1948).

Beim ungleichmäßigen Trocknen von Zellulosehydratfasern können Dichteverschiedenheiten im Fasermaterial entstehen. Diese übertrockneten Stellen sind irreversibel und führen zu einer unegalen Anfärbung der fertigen Kunstseide oder Zellwolle, was unerwünscht ist. Durch Erschwerung lassen sich solche geschädigten Fasern gewichtsmäßig nicht nachweisen, wohl aber durch Quellungsversuche mit Cuoxam unter dem Mikroskop oder nach einer färberischen Methode, der sogenannten Naphtolatmethode. Weiterhin werden die physikalischen Eigenschaften von Fasern untersucht, die bei Luftausschluß verschieden lang hohen Temperaturen (bis zu 270° C) ausgesetzt sind. Sie erfahren nur bei langer Behandlungsdauer eine Schädigung in Dehnung und Festigkeit. Kurzes Erhitzen (7—8 sek. auf 270° C) liefert dagegen eine haltbare, quellfeste Hochtemperaturzellulose, die keine Dichteverschiedenheiten aufweist.

Teves (Mannheim)

Stamm, A. J. u. H. Tarkow-Wisconsin, USA., **Holz, ein begrenzt quellendes Gel.** (J. phys. Colloid Chem. **53**, 521, 1949).

Im kolloiden Sinne kann Holz als ein Gel angesehen werden. Jedoch zeigt es nur eine begrenzte Quellbarkeit. Sie ist durch den Faseraufbau bedingt und ergibt sich aus der verschiedenen Orientierung der Mizellen in der äußeren und inneren Zellwand. Die Innenschicht, die gegen das Lumen abschließt, quillt schlecht und läßt sich auch schwer azetylieren. Lagert man in die Holzsubstanz verschiedene Stoffe — wie Wasser, Harze, Azetylgruppen u. ä. — ein, so vergrößert sich bei vielen

Holzarten das Volumen um das der eingetretenen Substanz. Balsa macht eine Ausnahme. Hier beträgt die Volumenzunahme das doppelte des Volumens des eingeführten Stoffes. — Der Grenzwert für die Quellung von Holz in Wasser liegt bei ca. 30% aufgenommener Feuchtigkeit. Mit Harz imprägniertes oder teilweise verestertes Holz quillt schlechter, da das Imprägnierungsmittel die Holzstruktur schon aufgeweitet hat. Eine Gleichung zur Berechnung des reduzierten Quellwertes wird angegeben. Berechnete und beobachtete Werte stimmen gut überein (Beispiel: azetylierter Ahorn). Für die Quellung von veresterten Hölzern ist nicht die Zahl der noch freien hydrophilen Hydroxylgruppen maßgebend, sondern das Volumen der eingeführten Alkylreste. So besitzen Butyrate mit niedrigem Veresterungsgrad den gleichen Quellwert wie höher veresterte Azetate.

Teves (Mannheim)

Schramek, W.-Berlin-Teltow, **Über die Quellung und den Auflösungsmechanismus von xanthogenierten Natronzellulosefasern.** (Melliand Textilber. **28**, 383 und 420, 1947).

Der Auflösungsmechanismus von xanthogenierten Regeneratzellulosefasern verschiedener Herkunft wurde unter dem Mikroskop verfolgt. Dazu wurden die Fasern, bevor sie den jeweilig gewünschten Quellungszustand erreicht hatten, mit besonderen Farbstoffen angefärbt. Die so erhaltenen Aufweitungsbilder dieser Kunstfasern wiesen übermolekulare Strukturen auf, die z. T. verschieden waren, wie aus gezeigten Mikrophotographien hervorgeht. Es lassen sich Zusammenhänge zwischen Faseraufbau und Spinnbedingungen einerseits und Faseraufbau und -eigenschaften andererseits ableiten. Schon in der Spinnlösung befinden sich die gelösten Moleküle in einem kristallinen Ordnungszustand, der mit der Nachreife zunimmt. Fasern mit ausgesprochen fibrillärer Struktur werden aus jungen Viskosen erhalten, die unter rascher Koagulation und hoher Verstreckung versponnen werden; z. B. der sehr festen Sedura-Faser. Hochgereifte Viskosen und normale Spinnbedingungen ergeben Fasern mit mehr mizellarer Anordnung, sogenannte Fransenmizellen (Ordnung in kleinsten Bereichen). Die einzelnen Zusammenhänge werden ausführlich diskutiert.

Teves (Mannheim)

Sorgato, J.-Padua, Italien, **Industrielle Erzeugung von Lignin.** (La Chimica L'Industria **30**, 291, 1948).

Die Gewinnung eines Alkalilignins, das sich durch eine erhöhte Reaktionsfähigkeit auszeichnet und sich zur Herstellung von plastischen Massen eignet, wird beschrieben. Die Reaktionsfähigkeit des Lignins ergibt sich aus einer Vermehrung der phenolischen OH-Gruppen, die mit einem Kondensationsmittel — z. B. Formaldehyd — reagieren können, und aus einer Verminderung der aliphatischen OH-Gruppen. Sie wird bewertet nach der Güte der anfallenden Formaldehyd-Lignin-Harze. Daneben bestimmte der Verfasser die Dioxymethylengruppen, das Äquivalentgewicht und die azetylier- und methylierfähigen Gruppen des Lignins in den einzelnen Herstellungsphasen. Ein fundamentaler Punkt der Untersuchung besteht darin, daß die kolloide Struktur des Lignins nicht geändert wird. Zu diesem Zweck wurde ein Spezial-Fällungsmittel angewandt. Die Fällung findet in der Kälte statt. Dieser Prozeß soll eine Neuheit in technischer Hinsicht darstellen.

Teves (Mannheim)

Hermanne, L., **Interpretation des mechanischen Verhaltens von Kunstseide.** (Text. Res. J. **19**, 61, 1949).

Um insbesondere das Dehnungs-Spannungs-Verhalten von aus Zellulose gewonnenen Regeneratfasern aus dem strukturellen Aufbau heraus zu erklären, geht der Verfasser von der Hypothese aus, daß die amorphen Bereiche eine maßgebende Rolle spielen. In diesen sorgen nach der Regeneration H-Bindungen dafür, daß ein Netzwerk vorliegt und die einzelnen Moleküle nicht mehr, wie im Xanthatzustand, voneinander abgleiten können. Bei einer Dehnung werden diese Bereiche nun sowohl entropiemäßig (ähnlich wie beim Kautschuk), als auch durch Drillung und Streckung von Valenzdehnungen energiemäßig beansprucht. (Maximale Dehnung auf Grund von Energieänderungen 5%). Damit kann man die Deformation in zwei Anteile zerlegen: Die Gesamtverlängerung $\Delta l/l$ hängt mit der Enthalpie H und der Entropie S durch den Ausdruck $\gamma = (\partial H/\partial\sigma)_P - (kT/P) \cdot (\partial P/\partial\sigma)_T$ mit $S = k \ln P$ (σ = Spannung) zusammen.

Man kann für Zellulose im Hinblick auf das Verhalten von Kautschuk eine Gleichung aufstellen, die sich wie die van der Waalssche zur idealen Zustandsgleichung bei Gasen verhält, besonders in Bezug auf die Volumenkorrektur. Letztere Korrektionsgröße stellt dann allerdings nicht, wie beim Gas, das vierfache Eigenvolumen dar, sondern hängt mit der maximalen Streckungsmöglichkeit der Netzstruktur entsprechend der mittleren Maschenweite zusammen. Eine der van der Waalsschen Kraftkorrektur entsprechende Konstante wurde nicht angebracht.

Auf alle Fälle aber ergibt sich eine Erklärung für die Verfestigung und den typischen Spannungs-Dehnungs-Verlauf bei Zellulose-Kunstfasern, sowie für die Änderung dieser Kurve mit Feuchtigkeit und Herstellungsart.

F. H. Müller (Marburg)

k) Seifen, Öle, Harze, Schmiermittel, Reinigungsmittel, Anstrichfarben usw.

Götte E.-z. Zt. Düsseldorf, **Schaumstudien an Waschmitteln und Textilhilfsmitteln.** (Melliand Textilber. **29**, 65 und 105, 1948).

Die Grundbegriffe der Schaumphysik und ein kritischer Überblick über die Schaummeßtechnik werden gegeben. Bewährt haben sich ein Spinndüsengerät und besonders ein vollautomatisiertes Schlaggerät. Beide werden ausführlich beschrieben. Mit letzterem wurde das Schaumverhalten der Natriumsalze der Alkylschwefelsäuren, der Alkylsulfonsäuren und der normalen Fettsäuren vergleichend untersucht. Hinsichtlich der Schaumausbeute schneiden hierbei die Schwefelsäureestersalze am besten ab, hinsichtlich der Schaumbeständigkeit besteht diese Überlegenheit jedoch nicht. Weiterhin werden an Hand von Versuchen Aussagen über die Abhängigkeit des Schaumverhaltens von Temperatur, Konzentration und Konstitution des Waschmittels gemacht.

Teves (Mannheim)

Kirst, W., **Waschfestere Wolle.** (Melliand Textilber. **28**, 314, 1947).

Allgemein wird heute angenommen, daß die geringe Alkalibeständigkeit der Wolle in erster Linie auf die Empfindlichkeit der Cystingruppe gegenüber hydrolytischen Einwirkungen zurück-

zuführen ist. Man kann daher die Wolle dadurch veredeln, daß man ihre Cystingruppen stabilisiert, etwa durch Ersatz der -S-S-Brücken durch -S-R-S-Bindeglieder (Harris und Mitarbeiter). Durch diese Veränderung der Cystinbindungen gehen aber andere wertvolle Wolleigenschaften verloren. Verfasser berichtet von einer anderen Wollveredlung, bei der die Cystingruppen erhalten bleiben. Sie besteht in einer Vernetzung der Polypeptidketten durch den Einbau von Methylen- oder Polymethylengruppen mittels Chlormethyläthern. Die so präparierte Faser besaß eine geringere Löslichkeit in Natronlauge, eine geringere Verfilzung im Waschprozeß und eine geringere Abnahme der Festigkeit beim Kochen mit Waschmitteln als die unbehandelte Faser. Jedoch vergilbte sie beim Erhitzen mit Alkali, was auf ihre freien Cystingruppen zurückzuführen ist. Diese Verfärbung wurde vermieden bei gleichzeitiger Anwendung des Harris-Verfahrens. Darüber hinaus ergab diese Kombination eine weitere Verbesserung der Alkalifestigkeit.

Teves (Mannheim)

q) Kunststoffe

Leaderman, H.-Washington, **Nomenklatur-Vorschläge für das elastische und unelastische Verhalten von Hochpolymeren.** (J. Colloid Sci. **4**, 193, 1949).

Die Einteilung und die z. T. bereits in Gebrauch befindlichen Bezeichnungen fußen auf einer phänomenologischen Betrachtungsweise des Verhaltens von hochpolymeren Stoffen gegenüber Formveränderungskräften unter besonderer Berücksichtigung des Zusammenhanges zwischen Scherspannung, Deformation, Zeit und der Größe der Einwirkungszeit der Scherspannung.

Einteilung in 2 Hauptgruppen: I. Linear-elastisches Verhalten, II. Unelastisches Verhalten, mit den Untergruppen: IA. Hookesches Verhalten, IB. Viskoelastisches Verhalten (mechan. Modell: Feder parallel zu Kolben mit Zylinder und in Reihe mit zweiter Feder), IIA. Verhalten bei Fehlen einer elastischen Streckgrenze (das gleiche mechan. Modell wie IB in Reihe mit zweitem Zylinder mit Kolben), IIB. Verhalten bei Existenz einer elastischen Streckgrenze. Es werden jeweils die 3 Fälle: Konstante Scherspannung, konstante Deformation, periodisch wechselnde Scherspannung diskutiert und Ausdrücke für die hierbei zu bezeichnenden Größen und das mechanische Verhalten vorgeschlagen, die am Schluß in einer Aufstellung zusammengefaßt werden.

W. Trautvetter (Troisdorf)

Burnett, G. M., L. Valentine u. H. W. Melville-Birmingham, **Räumliche Interferenz in Polymerisationsreaktionen.** (Trans. Faraday Soc. **45**, 960, 1949).

Zwei Lichtquellen gleicher Intensität werden einander gegenüberliegend am Reaktionsgefäß angebracht. Zunächst wird die durch Lampe 1 erzeugte Reaktionsgeschwindigkeit gemessen, dann die der Lampe 2 entsprechende und schließlich, wenn beide brennen. Ist die Reaktionszone auf das Lichteintrittsfenster beschränkt, so ist $z = z_1 + z_2$ (I). Findet die Reaktion im ganzen Gefäß statt, dann ist $z = (z_1^2 + z_2^2)^{1/2}$.

Das Meßgefäß war ein Zylinder von 1 cm Durchmesser und die Lichtquelle ein 10 A Quecksilberbogen. Untersucht wurden Vinylazetat, Methylmethacrylat, Styrol und Vinylchlorid. Der Verlauf der Polymerisation wurde dilatometrisch verfolgt.

Die %-Interferenz beträgt bei Vinylazetat ca. 50%, bei Vinylchlorid 80%, beim Methylmethacrylat und Styrol 100%. Bei 100 proz. Umsatz findet die Reaktion nach (II) im gesamten Gefäß statt. Beim Vinylazetat und Vinylchlorid wird ein bedeutender Teil der Lichtenergie in der Eintrittszone geschluckt so daß der Mechanismus (II) nur noch zu 50% bzw. 80% realisiert wird.

H. J. Orthmann (Berlin-Dahlem)

Schallamach A. und P. Thirion-Herts, Engl., **Dielektrischer Verlust in gequollenem Kautschuk.** (Trans. Faraday Soc. **45**, 605, 1949).

Messungen an gequollenem Kautschuk zeigen, daß die Verlustwinkelkurve ein Maximum hat, wenn das Lösungsmittel unpolar und zwei Maxima, wenn es polar ist.

Die Untersuchungen wurden an einer Crèpe- und Neoprenmischung im Bereich 400 KHz bis 40 MHz nach der Resonanzmethode im Temperaturgebiet von —180 bis +70° C durchgeführt. Quellmittel waren n-Heptan, Paraffinöl, Isoamybromid, Brombenzol, di-n-Butyläther und di-Geranyläther.

Bei den unpolaren Lösungsmitteln sinkt das Maximum mit steigendem Quellungsgrad zu niedrigeren Temperaturen. Das Gleiche geschieht bei den polaren LM. Hier bewegt sich vor allem das stärkere Maximum.

Ferner wird die Abhängigkeit der Lage der Maxima (bei den polaren LM) von der Frequenz ermittelt und in Diagrammen gezeigt.

Das Auftreten eines 2. Maximums deutet an, daß sich die Kautschuk- und Lösungsmittelmolekeln unabhängig voneinander bewegen. Das ist auf den Einbau des Schwefels in die Isoprenkette zurückzuführen. Auf 16 Isoprenreste entfällt ein Schwefel. Da der Abstand zwischen 2 Schwefelteilchen sehr groß ist, müssen die Relaxationszeiten der den Kautschukdipol bildenden 16er Isoprenkette mit einem Schwefel von der des polaren Lösungsmittels verschieden sein.

H. J. Orthmann (Berlin-Dahlem)

Kittel, H., **Über Silikone.** (Metalloberfl. A **3**, 156, 1949).

Verf. gibt einen Überblick über die noch verhältnismäßig junge Klasse der Silikone, die für die Technik eine noch nicht abzuschätzende Bedeutung gewinnt. Nach der Begriffsbestimmung der Bezeichnungen „Silan", „Siloxan" und „Silikon" werden die direkten und indirekten Methoden zur Herstellung der Silikone kurz beschrieben und Strukturbilder der Polykondensate gegeben. Die Silikone finden Verwendung als Gleit- und Schmiermittel, als Dichtungsmaterial, zum Hydrophobieren, zur Schaumverhütung, als Antikorrosionsmittel zum Wasserdichtmachen, als Lacke und Harze, flüssige Dielektrika, Elastomere. Ungewöhnlich gegenüber anderen Materialien sind die Anwendungsmöglichkeiten bei extrem hohen und tiefen Temperaturen und der geringe Temperaturkoeffizient der Viskosität innerhalb weiter Temperaturbereiche. Gestreift werden auch die nicht zur Klasse der üblichen silicium-organischen Verbindungen gehörigen Siliciumester. Durch Einführung ungesättigter KW-Gruppen in das Silikonmolekül lassen sich auch durch Polymerisation vernetzbare Moleküle erhalten.

Peters (Hagen)

Autoren-Register

zur Kolloid-Zeitschrift, Bd. 116 und 117 (1950)

O. = Originalarbeit, R. = Referat, B. = Bücherbesprechung, S. = Sammelbericht, T. = Tagungsbericht P.S. = Patent-Sammelber. W. K. = Wissenschaftlicher Kurzbericht. Die erste, fette Zahl zeigt den Band (**116** oder **117**) an, die zweite die Seitenzahl.

Adams, C. H., u. a., s. W. N. Findley
— und M. C. Throdale, Das Kriechen viskoelastischer Materialien bei langer Beanspruchung R. **116,** 191
Aggarwala, J. C. und J. L. McCarty, Molekulargewichts-Verteilung in Bambus-Zellulosen. R. **117,** 206
Alexander, B. H., Tagungsbericht der Sylvania Electric Products. T. **116,** 46
Alexander, G. B., Die chromatographische Trennung von Perrhenium- und Molybdansäure. R. **117,** 203
Alexander P. und R. F. Hudson, Die Kinetik der heterogenen Reaktion zwischen Kaliumpermanganat und Wolle. R. **117,** 64
Alfrey, T., Mechanical Behavior of High Polymers. (Mechanisches Verhalten von Hochpolymeren.) B. **116,** 48
—, jr. und Ch. W. Rodewald, Eine Experimentalstudie über die Thixotropie von Bentonit-Suspensionen. R. **117,** 65
—, jr., N. Wiederhorn, R. Stein und A. Tobolsky, Studien an plastiziertem Polyvinylchlorid. R. **117,** 136
Alpers, E. und Th. Gast, Dielektrische Untersuchungen an Kunststoffen mit Hilfe von Kraftwirkungen. R. **116,** 191
Altenburg, K., Der Einfluß des Ultraschalls auf die Flüssigkeitsstruktur. W. K. **116,** 170
— Zur molekular-kinetischen Auffassung der Flüssigkeiten. O. **117,** 153
Amat, M., Beiträge zum Studium des kolloiden Chromhydroxydes. R. **117,** 201
Amigo, A., Fibrenyle, ein kalt verformbarer thermoplastischer Werkstoff. R. **116,** 62
Ammon, R. und G. Braunschmidt, Das Schicksal des Peristons im Organismus. R. **117,** 72
André, E. und J. Pradein, Anwendung der Methode der selektiven Löslichkeit auf die Fraktionierung der wichtigeren Bestandteile des Karitöls. R. **116,** 126
Andrews, R. D., N. Hofmann-Bang†, u. a., Elastisch-viskose Eigenschaften des Polyisobutylens. I. Relaxation der Spannung in festen Polymeren verschiedenen Molekulargewichtes bei erhöhter Temperatur. R. **116,** 63
Anonym, Imprägnierung baumwollgefüllter Phenolharze. R. **117,** 134
— Ist die Zukunft der Kunstharze von den Kokereien abhängig? R. **116,** 64
— Modern plastics competition (Kunststoffwettbewerb). R. **116,** 192
Antweiler, H. J. und H. Engelhard, Die Vortäuschung der Unterfraktionen bei der quantitativen Elektrophorese durch elektroosmotische Störungen. W. K. **117,** 110

Babbitt, J. D., Beobachtungen über die Adsorption von Wasserdampf an Weizen. R. **117,** 63
Bacher, K., Über die Bestimmung der elastischen Konstanten von Gesteinen mit Ultraschall. R. **117,** 121
Bader, J., Über das Schlichten. T. **117,** 191
Badger, R. M. u. a. s. H. Blaker
Bagchi, S. N., Über die Austauschfähigkeit der Tonminerale. R. **117,** 68
Bauer, Über die Natriumchloritbleiche. T. **117,** 191
Balicki, M., Tagungsbericht der Sylvania Electric Products. T. **116,** 46
Barby, D., Tagung: Faraday Society. T. **116,** 174
Barker, K. H., Tagung: Faraday Society. T. **116,** 172
Barney, A. L. u. a., s. W. E. Mochel
Barrer, R. M., Tagung: Faraday Society. T. **116,** 172
Barth, H., Über das Dämpfen von Drucken auf Baumwolle. T. **117,** 191
Barton, D. H. R., s. K. E. Howlett
Bateman L. und G. Gee, Kinetische Untersuchung der photochemischen Oxydation gewisser nichtkonjugierter Olefine. R. **116,** 181
Bauereis, R., s. E. Werle
Bayerle, H., s. R. Marx
Beck, P., Tagungsbericht der Sylvania Electric Products Inc. vom 24.—26. Aug. 1949. T. **116,** 46
Becker, E. W., Tagungsbericht der Bunsengesellschaft vom 13.—15. Okt. 1949 in Wiesbaden. T. **116,** 47
Belmas, R., Beitrag zum physikalisch-chemischen Studium von Hevea-Latex. I. Die metallischen Kationen im Latex. II. Über die Adsorption der metallischen Kationen auf der Oberfläche der Latexteilchen. R. **117,** 129
Benson, G. C. und R. L. McIntosh, Messung der Oberflächenspannung - Oberflächen - Diagramms an Filmen von Polyvinylazetat auf Wasser. R. **117,** 195
Berkley, E. R., Gewisse Änderungen in Struktur und Eigenschaften von natürlichen Zellulosefasern. R. **117,** 131
von Berlepsch, W., Anwendung der Strahlung bei der Trocknung, sowie bei der Polymerisation von Kunstharzen auf Geweben. T. **117,** 191
Bernfeld, P. u. a., s. K. H. Meyer
Bethe, A., Beobachtungen über die Bredigsche rhythmische Katalyse des Wasserstoffperoxyds an einer Quecksilberoberfläche. R. **116,** 179
Beyer, E., Bericht über die Tagung der Faraday Society in Reading vom 22. — 24. September 1949. — Chromatographie. — T. **116,** 171
Bezner, O. u. a. s. K. Lauer
Bielig, Kausche/Haardick, Nachweis von Reduktionssorten in Bakterien. R. **117,** 71
Bier, M. und F. F. Nord, Aggregationsphänomene in Eieralbumin-Lösungen, ermittelt durch Lichtstreuungsmessungen. R. **116,** 184
Bieth, R. u. a., s. P. Mandel
Bikerman, J. J., Ein Pentroviskosimeter für hochviskose Flüssigkeiten. R. **117,** 202
Billmeyer, F. W. jr., Methode zur Berechnung der Viskositätszahl. R. **117,** 202

Bischoff F., G. F. Hüttigs kolloidchemisches Werk — Zu seinem 60. Geburtstag am 13. Mai O. **117,** 73
Blaker, H., R. M. Badger und Th. S. Gilmann, Untersuchung der Eigenschaften gelöster Nitrozellulosemoleküle mittels der Methode der Lichtstreuung. R. **117,** 130
Blom, A. V., Organic Coatings in Theory and Practice. (Organische Anstriche in der Theorie und Praxis). R. **116,** 50
Bobeth, W., Elastizitätsuntersuchungen an Glasfäden-Verfahrensmöglichkeiten und Ergebnisse. R. **117,** 127
Bochmann, G. und L. Fiddecke, Beeinflussung der Ritzhärte durch adsorbierte Flüssigkeitsschichten. R. **116,** 52
Bockris, J. O'M. und B. E. Conway, Wasserstoffüberspannung und die partielle Verhinderung der Korrosion von Eisen. R. **116,** 184
Böhme, W. und A. Gädeke, Zum Gießen photographischer Emulsionen. O. **116,** 99
Boissonnas, A. u. a., s. K. H. Meyer
Bolland, J. L., Die Benzolparoxyd katalysierte Oxydation von Äthyllinolat. R. **117,** 129
Bonhoeffer, K. F., V. Haase und G. Langhammer, Über periodische Reaktionen, III. Der Refraktärzustand frisch-passiven Eisens in konzentrierter Salpetersäure. **116,** 122
— und G. Langhammer, Über periodische Reaktionen, IV. Theorie der kathodischen Polarisation von Eisen u. Salpetersäure. R. **116,** 122
Bose, H. N., Notiz über einen Cr-Zn Rosafarbkörper. R. **116,** 126
Bose, A. N., Änderung der absoluten Viskosität mit der Konzentration. I. und II. R. **117,** 201
Braendle, H. A., H. C. Steffen und I. R. Sheppard, P_H-Wert und Struktur von Ruß und ihr Einfluß in Kautschuk-Mischungen. R. **117,** 128
Bransom, S. H. und W. J. Dunning, Die Bestimmung der Teilchengrößenverteilung mit dem photoelektrischen Sedimentometer. R. **117,** 121
Brass, K., Neueres von Fasern, chemischer Textilveredlung und Farbstoffen. Teil III. S. B. **116,** 33
Braunschmidt, G., s. R. Ammon
Brinkmann, G., Chemischer Charakter und katalytisches Verhalten von Aktivkohle. R. **117,** 195
Brock, L. W., G. H. Swart und E. V. Osberg, Fortschritte auf dem Kautschuk-Gebiet 1947/48. R. **117,** 127
Brockmann, H., Tagung: Faraday Society. T. **116,** 176
Brockmann, H. und F. Volpers, Zur Kenntnis der chromatographischen Adsorption. IV. Mitteil.: Trennung farbloser Stoffe an fluoreszierenden Adsorbentien. R. **117,** 67
Brötz, W., s. E. Wicke
Brown, R. A. u. a., s. J. R. Cann
Brusset, H., Studie über die Aktivierung von Kohle mittels der Methode der diffusen Streuung von Röntgenstrahlen. R. **117,** 65
— Röntgenstudie über den Dispersionszustand von Kieselgelen. R. **117,** 65
Buchanan, A. S. und E. Heymann, Das elektrokinetische Potential schwerlöslicher Sulfate. I. R. **117,** 119
— — Elektrokinetisches Potential und reversibles Elektrodenpotential schwerlöslicher Sulfate. II. R. **117,** 119
— — Bestimmung des elektrokinetischen Potentials in konzentrierten Lösungen durch die Strömungs-Strommethode. R. **117,** 120
Buchdahl, R., Rheologie thermoplastischer Stoffe. I. Polystyrol. R. **117,** 200
Burnett, G. M., L. Valentine und H. W. Melville, Räumliche Interferenz in Polymerisationsreaktionen. R. **117,** 208
Burstall, F. H., Tagung: Faraday Society. T. **116,** 173

Cameron, W. G. und T. H. Morton, Permanente Imprägnierungen von Viskose-Kunstseiden durch Einbau von Brückenbindungen. R. **116,** 55
Campbell, H. und P. Johnson, Vernetzungsreaktion zwischen Zellulosenitrat in Lösung und anorganischen Salzen. R. **116,** 126
Cann, J. R., R. A. Brown und J. G. Kirkwood, Die Fraktionierung von Rinderserumproteinen durch Elektrophorese-Konvektion. R. **117,** 123
— J. G. Kirkwood, R. A. Brown und O. J. Plescia, Die Fraktionierung von Proteinen durch Elektrophorese-Konvektion. Ein verbesserter Apparat und seine Verwendung zur Fraktionierung von Diphtherieantitoxin. R. **117,** 122
Capp, C. W. und J. B. Speakman, Vernetzung tierischer Fasern. I. R. **117,** 198
Carrara, G., Folsäure. Bericht und experimenteller Beitrag. R. **117,** 72
Cartwright, G. E. und M. M. Wintrobe, Die Infektionsanaemie. Studien über das Fe-Bindungsvermögen. (FeBV). R. **116,** 183
Cassidy, H. G., Elektronen austauschende Polymere I. R. **116,** 63
— Tagung: Faraday Society. T. **116,** 175
Chapman, J. J. u. a., s. R. J. Witt
Chatterjee, A. C. und R. Nath, Ladung und Stabilität von Kolloiden. XIV. Einfluß von Nichtelektrolyten. R. **117,** 199
Claesson, St., Tagung: Faraday Society. T. **116,** 171, 175
Clare, K. E., Die Wasserdichtmachung von Böden mittels Harzstoffen. R. **117,** 68
Coffman, D. D. u. a., s. W. E. Mochel
Cohen, M., Tagung: Sylvania Electric Products. T. **116,** 46
Coles, H. W., W. F. Schulz u. a., Überzüge optischer Linsen. R. **116,** 191
Comstock, G., Tagung: Sylvania Electric Products. T. **116,** 46
Conway, B. E., s. J. O'M. Bockris
Cooke, St. R. B., Die Flotation von Quarz bei Verwendung von Calciumion als Aktivator. R. **117,** 65
— und M. Digre, Studien über die Aktivierung von Quarz mit Calciumion. R. **117,** 65
Corrin, M. L., Der Einfluß der Salzkonzentration und der Kettenlänge auf die kritische Konzentration kolloider Elektrolyte. R. **117,** 201
Crank, J. und R. M. Henry, Diffusion in Medien mit variablen Eigenschaften. I. Der Einfluß eines variablen Diffusionskoeffizienten auf die Geschwindigkeit der Adsorption und Desorption. R. **117,** 196

Dainton, F. S. und G. B. Sutherland, Die Anwendung der Infrarotanalyse auf die Untersuchung des Polymerisationsablaufs von Isobutylen in der Gasphase bei gewöhnlicher Temperatur von Borfluorid. R. **117,** 120
Dart, S. L. und L. E. Peterson, Ein Spannungswaagensystem für Einzelfaserprüfung. R. **116,** 51
Davies, G. R., Tagung: Faraday Society. T. **116,** 173

Davies, J. T. und E. K. Rideal, Die Ionenverteilung an Grenzflächen. R. **117,** 195
Davis, W. E. und J. H. Elliott, Der gegenwärtige Stand der Bestimmung der Viskositätszahl (intrinsic viscosity). R. **117,** 202
Dawihl, W. und W. Rix, Beeinflussung des Schwundes durch Zugkräfte beim Sintern von Metallpulvern. R. **116,** 125
— und U. Schmidt Über Zusammenhänge zwischen Herstellungsverfahren von Eisenpulvern und der Kristallhärte. R. **117,** 125
Dean, R. B. und A. R. Moore, Die schützende Wirkung von Kationen auf das Membranbildungsvermögen von Seeigeleiern. R. **117,** 71
Debye, P., Bemerkungen zur Lichtstreuung in Seifenlösungen. R. **117,** 202
Delisle, L., Tagung: Sylvania Electric Products. T. **116,** 46
Desnuelle, M. P., Einige neue chemische Verfahren zur Aufklärung der Eiweiß-Struktur. R. **117,** 205
Deuel, H. und W. Eggenberger, Über die Bildung von Pektingelen auf kaltem Wege. O. **117,** 97
Diannelides, Th., Beitrag zur Elektrophysiologie pflanzlicher Drüsen. R. **116,** 123
Dickel, G., Tagung: Bunsengesellschaft. T. **116,** 47
Diemair, W. und H. Neu, Zur Kenntnis der Adsorption von Aminosäuren. R. **117,** 134
— und G. Sobel, Gummistoffe als Grundlage zum Nachweis und zur Bestimmung von Nährhefen. R. **116,** 60
Dienes, G. J., Fließeigenschaften von Phenolharzen. R. **117,** 136
Digre, M., s. St. R. B. Cooke
Dillion, R. E., s. R. S. Spencer
Dobberstein, O. u. a. s. K. Lauer
Döring, E., Die chemisch-physikalische Aufarbeitung und Wiederverwendung gebrauchter Stoffe; Emulsionsschmierstoffe. R. **116,** 58
Doty, P., M. Brownstein und W. Schlener, Einige thermodynamische Eigenschaften von Polystyrol-Lösungen. R. **117,** 199
Dow, R. B., Die Cragoelsche L-Funktion für die Viskosität von Ölen unter Druck bei gewissen Temperaturen. R. **117,** 200
Drawert, H., Zur Frage der Methylenblauspeicherung in Pflanzenzellen II. R. **117,** 71
Driesch, H., Festigkeits- und Dehnungseigenschaften der Glasfäden in Abhängigkeit vom Wässern. R. **117,** 126
Duncan, J. F., Tagung: Faraday Society. T. **116,** 172
Dunning, W. J., s. S. H. Bransom
Duwez, P., Tagung: Sylvania Electric Products. T. **116,** 46
Dyer, E., Elektronenzeitmesser für Viskositätsmessungen. R. **117,** 121

Eckert, P. und E. Herr, Der Einbau von Brückenbindungen in Zellulosefasern mittels Diisozyanaten. R. **117,** 131
Edeling, C., Untersuchungen zur Zerstäubungstrocknung. B. **117,** 61
— Untersuchungen zur Zerstäubungstrocknung. R. **116,** 182
Edman, P., Eine Arbeitsweise für die Verteilungs-(partition)-Chromatographie unter Anwendung von Stärke. R. **116,** 187
Edsall, J. T. u. a. s. P. R. Morrison
Egerton, G. S., Die Lichteinwirkung auf mit Duranol-Dispersol, S. R. A. und Solazetat gefärbte Zelluloseazetat- und Nylon-Fasern. R. **116,** 127
Eggenberger, W., s. H. Deuel
Eisenstecken, F., Über die Erhöhung der Haftfestigkeit von Einbrennlackschichten auf Bandstahl und Feinblechen. R. **116,** 184
Eldridge, J. E., s. J. D. Ferry
Elliott, J. H., s. W. E. Davis
— u. a. u. F. S. Stow
Elliot, M. A. u. Mitarbeiter, Zur Charakterisierung der Weichmacher in Polyvinylprodukten. R. **116,** 63
Elöd, E. und H. G. Fröhlich, Einfluß der Feinstruktur von Zellulosehydratfasern auf ihre Eigenschaften. R. **116,** 55
— und H. Zahn, Zur Kenntnis von Querbindungen in Wolle, I und II. R. **117,** 118
— — Neuere Probleme der Wollforschung R. **117,** 118
Emmett, P. H., s. B. L. Harris
Engelhard, H., s. H. J. Antweiler
— Th. Houtermans, Über die ungeordnete Bewegung von Bakterien. R. **117,** 71
Erbacher, O., Über die Wirksamkeit der Oberflächenatome, „Störstellen" bzw. „aktiven Stellen" an Metalloberflächen. R. **116,** 185
— Über die Größe und Verteilung der regierenden Stellen, „Störstellen" bzw. „aktiven Stellen" an Metalloberflächen. R. **116,** 185
— W. Herr und M. Wiedemann, Über die Metallionenadsorption an Metalloberflächen. R. **116,** 185
— G. Jensen-Hellmann und A. Mellin, Über einen Weg zur Bestimmung der absoluten Oberfläche von unedlen Metallen. R. **117,** 195
Ergang, R., Über die Potentialbildung von Eisen in gepufferter Essigsäure. R. **117,** 125
v. Erichsen, L., Über die Synthese des Äthylbenzols aus Benzol und Alkohol. R. **116,** 192
Eymer, K. P. u. a., s. N. Zöllner
Eyring, H., s. S. A. Rossmassler

Fabre, R., Die Lage auf dem Kautschukmarkt, graphisch dargestellt. R. **117,** 206
Falconer, S. A., Vorbehandlung von Mineraloberflächen für die Schaumflotation. R. **117,** 121
Falkenheim, M. u. a., s. J. Schulmann
Fattinger, V., Tagung: Sylvania Electric Products. T. **116,** 46
Feitknecht, W., Grundriß der Allgemeinen und Physikalischen Chemie. B. **117,** 192
Fenner, E. und L. Koch, Der Schutz des Eisens durch thermisch erzeugte oxydische Bedeckungsschichten (Thermoxydverfahren). R. **117,** 126
— — Der Schutz des Eisens durch thermisch erzeugte oxydische Bedeckungsschichten (Thermooxydverfahren). R. **116,** 54
Ferry, J. D., Viskose und elastische Eigenschaften von Lösungen hochmolekularer Substanzen. R. **117,** 199
— und J. E. Eldridge, Untersuchung der Vernetzung von Gelatinegelen. R. **117,** 132
Feubel, A. und F. Hilgers, Über das Herabsetzen der Quellfähigkeit von regenerierten Zellulosehydratfasern durch Trocknungsprozesse normaler und anormaler hoher Temperaturen. R. **117,** 206
Findley, W. N., C. H. Adams und W. J. Worley, Einfluß der Temperatur auf das Kriechverhalten zweier Schichtpreß-Stoffe. R. **117,** 135
Fischer, E., Neuere Untersuchungen über dielektrische Relaxation von polaren Flüssigkeiten und Lösungen, R. **116,** 52

— E. K., Notiz über den Ursprung des Ausdruckes „Rheologie". R. **117,** 200
— und Ch. H. Lindsley, Pseudoplastische Fließeigenschaften von lyophilen Kolloiden. R. **117,** 200
— F. G., H. W. Kohlschütter, Kl. Schäfer und H. Mayer-Kaupp, Fortschritte der chemischen Forschung. 1. Band. B. **117,** 192
— H., Die Rolle der Inhibitoren und der Katalysatorgifte bei der elektrolytischen Abscheidung von Wasserstoff und der elektrolytischen Reduktion. R. **117,** 117
Flood, H., Tagung: Faraday Society. T. **116,** 174
Flory, P. T. s. T. G. Fox
Fordyce, R. G. und G. E. Ham, Mischpolymerisation. VI. Der Mechanismus der Emulsionspolymerisation. R. **116,** 63
Fortess, F., Das Verhalten verschiedener organischer Flüssigkeiten gegenüber Celluloseazetat, untersucht anhand von Bestimmungen des spezifischen Gewichts (des letzteren). R. **116,** 51
Fox, T. G. und P. T. Flory, Beziehungen zwischen Viskositätszahl und Molekulargewicht bei Polyisobutylen. R. **117,** 199
Francis, W. D., Die Funktionen des Eisens in der Lebensentwicklung. R. **116,** 124
— Spiralsysteme in der Organisation lebenden Materials. R. **116,** 125
Fredenhagen, M. u. a., s. W. Scheele
Frey-Wyssling, A. und H. Speich, Über die Durchdringbarkeit der Zellulosefasern. R. **117,** 130
Friedrich-Freksa, H., B. Rajewsky und M. Schön, Zwischenmolekulare Kräfte. B. **117,** 59
Fröhlich, H. G., s. E. Elöd
Froning, J. F. u. Mitarb. Reinigung und Verdichtung von Fluor. R. **117,** 203
Frydlender, J. H. Chemie der Silikone. Verwendung der Silikone. R. **116,** 189

Gädeke, A., s. W. Böhme
Gall, W. M., Über die Zusammensetzung von natürlichem und synthetischem Hartkautschuk. R. **117,** 129
Gallagher, M. und R. B. Seymour, Die Eigenschaften der mit gereinigtem Baumwoll-Linters hergestellten Phenolharze. R. **116,** 191
Gand, E., Über die Bildung und Flockung von Silberjodid in wäßrigem Medium. I. Einfluß der Konzentrationen und Struktur von Silberjodid. II. Verschiedene Einflüsse. R. **117,** 200
Garcia-Fernandez, E., Die chemischen Reaktionen des freien und des gebundenen Schwefels. Anwendung auf den Nachweis des freien Schwefels in gewissen französischen Mineralwässern. R. **117,** 199
Garnet, W. E., T. J. Gray und F. S. Stone, Die Reduktion dünner Kupferoxydfilme. R. **117,** 62
Gast, Th., Einführung in die physikalischen Grundlagen dielektrischer Messungen. R. **116,** 191
van Gastel, L. A. und H. van Veldhuizen, Filtermasse und Bierfiltration, R. **117,** 133
Gäth, R., Die synthetischen Thermoplaste. R. **116,** 189
van Gaver, G., Moosgummi auf Basis von Polyvinylchlorid. R. **117,** 135
Gedigk, P., s. U. Westphal
Gee, G., s. L. Bateman
Gerlach, W., I. v. Rennenkampff und A. Brill, Magnetische und elektrische Untersuchungen an gesinterten Karbonylnickelstäben. R. **116,** 125
Geuer, G., Nepholometrische Schwefelbestimmungen in Eisen und Stahl. **116,** 53
Glueckauf, E., Tagung: Faraday Society. T. **116,** 171
Godel, A., Die Herstellung von aktiver Kohle durch „Flüssigmachen". R. **117,** 197
Goebel, W. F. und G. E. Perlmann, Die Wirkung von Lithiumperjodat auf kristallines Rinderserumalbumin. R. **117,** 122
Goecke, M., s. E. Husemann
Goettner, G. H., Über die Kennzahlen für das Viskositäts-Temperaturverhalten von Schmierstoffen mit einer Einführung von Prof. Dr. Leo Ubbelohde. B. **117,** 117
Goetzel, C. G., Tagung: Sylvania Electric Products. T. **116,** 46
Gordon, A. H., Tagung: Faraday-Soc. T. **116,** 174
Gossot, J., Die Befestigung von Kautschuk auf Metallen mit Hilfe neuer chemischer Kautschukabkömmlinge. R. **117,** 206
Götte, E. K., Der Einfluß von Kollidelektrolyten auf die Quellung isolierter Epidermis. O. **117,** 42
— Schaumstudien an Waschmitteln und Textilhilfsmitteln I + II. R. **117,** 207
Göttner, G. H., Neue Kennzahlen für die Temperaturabhängigkeit der Viscosität von Schmierstoffen. R. **116,** 128
Green, H., Industrial Rheologie and Rheological Structures. (Technische Fließkunde und Fließstrukturen). B. **117,** 192
— Über den Einfluß der Fließkurve auf die Entwicklung der modernen Viskosimeter. R. **117,** 203
Greenhill, E. B., Die Schmierung von Metalloberflächen durch mono- und multimolekulare Schichten, R. **117,** 196
— Adsorption von polaren Langkettenverbindungen aus Lösungen an Metalloberflächen. R. **117,** 196
Grosse-Oetringhaus, H., Über die Analyse von Kohlenwasserstoff 4. Mitteilung: Die Analyse von gasförmigen Kohlenwasserstoffen. R. **117,** 122
Großfeld, J., Die Bestimmung der löslichen Stärke, besonders in Kindermehlen. R. **116,** 60
Groth, W., Tagung: Bunsengesellschaft, T. **116,** 47
Gruner, E. und R. E. Vogel, Das Quellungsverhalten von Bentoniten in Abhängigkeit von der Kationensorption. O. **116,** 88
Gupta, A. K., Die explosible Poly-Kondensation von Aethylenoxyd. R. **117,** 136
Gürtler, P. u. a., s. K. H. Meyer
Gutmann, W., Praktische Erfahrungen in der knitterfesten Ausrüstung. T. **117,** 191

Haas, H., Sonderverfahren der Gewebetrocknung. T. **117,** 191
— Zusammensetzung des Zellulose- und Holzpolyosen-Anteils verschiedener Laub- und Nadelhölzer. R. **116,** 187
Haase, G., Zur Benetzung von Glasoberflächen. R. **117,** 195
Haase, L. W., Korrosion durch Wasser, Wasserbehandlung. R. **116,** 54
Hagdahl, L., Einige technische Verbesserungen bei der Adsorptionsanalyse. R. **117,** 67

Haissinsky, M., s. J. T. Yang
Hale, D. K., Tagung: Faraday Society. T. **116,** 172
Handovsky, H., Cellula, Part. III. Tabulae Biologicae XIX, pars. 3, B. **116,** 122
Ham, G. E., s. R. G. Fordyce
Harris, B. L. und P. H. Emmett, Adsorptionsstudien. Physikalische Adsorption von Stickstoff, Toluol, Benzol, Aethyljodid, Schwefelwasserstoff, Wasserdampf, Schwefelkohlenstoff und Pentan an verschiedenen porösen und nichtporösen Adsorbentien. R. **117,** 63
Harteck, B., Tagung: Bunsengesellschaft. T. **116,** 47
Hartley, G. S., Diffusion und Quellung in Hochpolymeren III. R. **117,** 198
Hartmann, Fr., Zur Labilität der Serumeiweißkörper im destilliertem Wasser. R. **116,** 124
Hartong, B. D., Über Bierschaum, R. **116,** 59
Hattiangda, G. S. u. a., s. M. J. Vold
Haul, R., Tagung: Bunsengesellschaft. T. **116,** 47
Hauser, E. A., R. E. Liesegang 1869—1947. O. **117,** 5
Hausner, H. H., Tagung: Sylvania Electric Products. T. **116,** 46
Haward, R. N., Polymerisation in diskreten Teilchen. R. **117,** 200
Heinz, D. Probleme bei der Diffusion kleiner Substanzmengen innerhalb des menschlichen Körpers. R. **117,** 204
Heinz, E. und H. Nettler, Physikochemische Grundlagen der Regulation des Kolloiddruckes im Blut. R. **117,** 204
Hempel, M. und H. Wiemer, Dauerfestigkeit von Sintereisen-Werkstoffen. R. **117,** 125
Hengstenberg, J., Tagung: Bunsengesellschaft. T. **116,** 47
Henry E. M., s. J. Crank
Hérenquel, J. und F. Santini, Mikrographische Untersuchung der orientierten Texturen bei gewalztem Aluminium. R. **116,** 186
Hermane, L., Interpretation des mechanischen Verhaltens von Kunstseide. R. **117,** 207
Hermans, P. H., Physics and chemistry of cellulose fibres. (Chemie und Physik der Zellulosefasern.) B. **116,** 177
— Der Grad der seitlichen Ordnung in verschiedenen Kunstfasern, wie er sich aus Messungen mit Röntgenstrahlen ergibt. R. **117,** 130
— und A. Weidinger, Röntgenstrahlenuntersuchungen über den kristallinen Bau der Zellulose. R. **117,** 130
Herr, E., s. P. Eckert
Herr, W. u. a., s. O. Erbacher
Herrent, P. und G. Janoff, Potentiometrische Titration von Viscose II. R. **116,** 56
Herring, C., Tagung: Sylvania Electric Products. T. **116,** 46
Herrman, H. G., s. H. D. Landall
Hess, E. L. und H. F. Deutsch, Biophysikalische Studien über Plasmaproteine. IX. Trennung und Eigenschaften von Immunglobulinen aus Hyperimmun-Rinderseren. R. **117,** 123
Heuse, W., Kalorimetrische Prüfung von Kunststoffen. R. **117,** 67
Heymann, E., s. A. S. Buchanan
— und I. J. O'Donnell, Physikalisch-chemische Untersuchung eines basenaustauschenden Kunstharzes. I—II. Leitfähigkeit des Harzaustauschers. R. **117,** 195
Heyn, A. N. J., Kleinwinkelstreuung der Röntgenstrahlen in verschiedenen Zellulosefasern und ihre Beziehung zur Mizell-Struktur. R. **116.** 180
Hilgers F., s. A. Feubel
Hipp, N. J. und L. Groves, Direktes Verpressen von Casein- und Carbamidocaseinharzpulvern. R. **117,** 134
Hirst, E. L., Tagung: Faraday Society. T. **116,** 175
Hoar, T. P., Zerstörung und Wiederherstellung von Oxydfilmen auf Eisen. R. **117,** 62
Hoftijzer, P. J., s. D. W. van Krevelen
Holomon, J. H., Tagung: Sylvania Electric Products. T. **116,** 46
Homann, H., Blutdruck und Häutung bei Spinnen. R. **116,** 124
Horowitz, K. H. u. a., s. F. S. Stow
Hosemann, R., Tagung: Bunsengesellschaft. T. **116,** 48
— Röntgeninterferenzen an kolloiden Systemen, Zusammenhang zwischen Packungsdichte, Polydispersität und reiner Partikelstreuung. O. **117,** 13
Höter, H., s. C. Zerbe
Hottenroth, B., Vergleich der Pektin-Gewinnungsverfahren. R. **116,** 188
Houtermans, Th., s. H. Engelhard
Howland, L. H., W. E. Messer, V. C. Neklutin und V. S. Chambers, Der Einfluß niedriger Polymerisationstemperaturen auf einige Eigenschaften von GR-S-Vulkanisaten. R. **117,** 127
Howlett, K. E. und D. H. R. Barton, Die Anwendung von Acetaldehyd zur Bestimmung von Kettenreaktionen. R. **117,** 198
Howsman, J. A., Wasseraufnahme und Phasenzusammensetzung bei Zellulosefasern. R. **116,** 123
Hoyer, H., Wasserstoffbrückenbindung und chromatographische Trennbarkeit isomerer Stoffe. W. K. **116,** 121
Huber, M. K., Struktur und Wachstum von anodischen Überzügen auf Aluminium und Zink. R. **117,** 63
Hultzsch, K., Studien auf dem Gebiet der Phenol-Formaldehyd-Harze, XIV. Mitt.: Über die Ammoniak-Kondensation und die Reaktion von Phenolen mit Hexamethylentetramin. R. **116,** 62
Husemann, E., Tagung: Bunsengesellschaft. T. **116,** 48
— und M. Göcke, Über Lockerstellen und ihre Spaltungsgeschwindigkeit in oxydativ abgebauten Baumwoll- und Ramiezellulosen. R. **116,** 187
Hüttig, G. F., Tagung: Bunsengesellschaft. T. **116,** 47
— Symposium über die Physik der Pulvermetallurgie veranstaltet von der Sylvania Electric Products Inc. auf Fort Totten, Bayside, L. I. New York vom 24.—26. Aug. 1949. T. **116,** 46
— Anorganische Chemie, B. **117,** 116

Istel, E. u. a., s. F. Micheel

Jäger, R., Kann Kieselsäure die Lungenschädigungen der Korundschmelzer verursacht haben? O. **117,** 10
Jakobi, O., Berichtigung: Neue Erkenntnisse über die hygroskopischen Eigenschaften und die Benetzbarkeit der Keratinsubstanz. **114,** 2; **116,** 48
Jasmund, K., Abtrennung und Bestimmung von kolloidalen Kornklassen mit einer Durchlaufzentrifuge. R. **117,** 203

Jayaraman, A. und B. S. Srikantan, Das System Al_2O_3/H_2O in Beziehung zu den Eigenschaften der Tonerde als Entwässerungsmittel. R. **117,** 203
Jebsen-Marwedel, H., Einblick in den Mechanismus des Einschmelzens von Gläsern. R. **117,** 126
Jellinek, H. H. G., Der thermische Abbau von Polystyrol, II., III. R. **116,** 180, 181
Jenkel, E., Tagung: Bunsengesellschaft. T. **116,** 47
Jensen-Hellmann, G. u. a., s. O. Erbacher
Johnson, M. F. L. u. a., s. H. E. Ries
Jones, T. S. G., Tagung: Faraday Society. T. **116,** 157
Jordan, J. W., Organophile Bentonite. I. Quellung in organischen Flüssigkeiten. R. **117,** 68
Jost, W., Chemische Kinetik der Bakterienzelle. S. **117,** 54
Jung-König, W. und G. Wassermann, Zur Frage der Prüfung und Bewertung der mechanischen Eigenschaften von Sinterwerkstoffen. R. **116,** 53

Kainer, Fr., Über die Verwendung von Polyvinylchlorid in der Verpackungsindustrie. R. **115,** 192
Kast, W., Tagung: Bunsengesellschaft. T. **116,** 47
Keith, H., Ein neuer einfacher Nachweis der Tylose. R. **116,** 188
Kenyon, A. S. und V. K. LaMer, Lichtstreuungs-Eigenschaften von monodispersen Schwefel-Solen. I. Monodisperse UV-Winkelstreuung. II. Einfluß des Komplex-Brechungsindex auf die Durchlässigkeit. R. **117,** 67
Kieffer, R., Tagung: Sylvania Electric Products Inc. T. **116,** 46
— Über den Gefügeaufbau von Sinterhartmetallen, insbesondere von Wolframkarbid-Titankarbid-Kobalt-Legierungen. R. **116** 53
Kielhöfer, E., Tylose als Weinschönungsmittel. R. **116,** 128
Kindscher, E., Neue Erkenntnisse über Reibung, Schmierung und Verschleiß. R. **116,** 58
King, N., Die physikalische Struktur der Milch und der Milchprodukte. S. **117,** 180
Kingston, W. E., Tagung: Sylvania Electric Products. T. **116,** 46
Kirkwood, J. G. u. a., s. J. R. Cann
Kirst, W., Waschfestere Wolle-Verringerung der Alkalilöslichkeit durch Einbau neuer Brückenglieder an das Wollkeratin. R. **117,** 205
— Waschfestere Wolle. R. **117,** 207
Kitchener, J. A., Tagung: Faraday Society. T. **116,** 172
Kitt, G. P., Tagung: Faraday Society. T. **116,** 172
Kittel, H., Über Silikone. R. **117,** 208
Kittelberger, W. W., Die Diffusion von Elektrolyten durch organische Membranen. I. Gleichung zur Berechnung der Diffusionsgeschwindigkeiten. II. Experimentelle Bestätigung der berechneten Geschwindigkeiten. R. **117,** 197
Klein, E., Tagung: Bunsengesellschaft, T. **116,** 47
Kline, G. M., D. Martin und weitere Mitarb., Modern plastics encyclopedia. (Enzyclopädie der modernen plastischen Massen.) B. **116,** 49
Kling, W., Zur Kenntnis des Waschvorgangs. IV, V u. VI, **117,** 205; R. **116,** 57
— Über Textilhilfsmittel. R. **117,** 205
Kluge, J., G. Bochmann und L. Fiddecke, Gefügeeinfluß auf das Grenzschmierungsverhalten von Gußeisen. R. **116,** 125
Knappwost, A., Ein einfaches Verfahren zur Messung der Viskosität bei hohen Temperaturen. R. **116,** 182
Kobel, E., Zusammenhang zwischen der Benetzung und dem elektrischen Übergangswiderstand zwischen Eisen und Quecksilber. R. **116,** 122
Koch, P. A., Glasfäden-Untersuchungen. VII. Über die Beziehungen zwischen Feinheit und Festigkeit bei Glasfäden. R. **117,** 126
Koch, H., A. Löhr, K. Stoeckert Untersuchungen der Kerbwirkung an weichen Kunststoff-Folien. R. **117,** 136
Koechlin, B. A. u. a., s. D. M. Surgener
Kohlschütter, H. W. u. a., s. F. Fischer
Kölbel, H., Synthese von Schmieröl durch Alkylierung von Naphthalin. R. **117,** 132
— und F. Engelhardt, Zum Reaktionsmechanismus der Fischer-Tropsch-Synthese. R. **117,** 121
Kopelman, Tagung: Sylvania Electric Products. R. **117,** 121
Kortüm, G., Einführung in die chemische Thermodynamik. B. **116,** 178
Köster, E., Zur Frage des Färbens von Polyurethanseide. (Perlon U). R. **117,** 135
Koyemann, E., Korrosion durch Wasser, Wasserbehandlung. R. **116,** 54
Krassowsky, W., Messung des Oberflächenwiderstandes an Preß-Stoff-Fertigteilen in Deutschland und England. R. **116,** 62
Kratky, O., Tagung: Bunsengesellschaft. T. **116,** 47
Krause A. H., H. E. Scott und A. G. Susie, Herstellung und Eigenschaften von Cyclokautschuk. R. **117,** 128
Krebs, H., Über das schwarze Selen (bezüglich Selen-Struktur). R. **116,** 182
Krenkler, K., Über die Struktur der bituminösen Stoffe. II. Die Solvatation der bituminösen Stoffe. R. **117,** 65
— und R. Wagner, Über die Struktur der bituminösen Stoffe. R. **116,** 58
Kreßmann, T. R. E., Tagung: Faraday Society. T. **116,** 172
van Krevelen, D. W. und P. J. Hoftijzer, Trocknung von granuliertem Material. I. Trocknung eines einzelnen Kornes. R. **117,** 67
van Krevelen, D. W. und P. J. Hoftijzer, Trocknung von granuliertem Material. II. Trocknung von Granulaten in rotierenden Trocknern. R. **117,** 121
Krieger, Ch. u. a., s. H. Rafsky
Kröger, C. und A. Kaller, Das Oxydationsverhalten von Kohlenwasserstoffen. IV. Das Verhalten von Schmierölen bei der Oxydation in einem Versuchslager. R. **117,** 132
Kröger, C. und A. Kaller, Das Oxydationsverhalten von Kohlenwasserstoffen. IV. Das Verhalten von Schmierölen bei der Oxydation in einem Versuchslager. R. **117,** 132
Kuczynski G. C., Tagung: Sylvania Electric Products. T. **116,** 46
Kunin, R., Tagung: Faraday Society, T. **116,** 173
Knüchel, F., Fibrinogen-Fibrinumwandlung durch eiweißfällende Mittel. R. **117,** 72
Küchler, L., Fragen des Reaktionsablaufs bei der Bildung hochpolymerer Vinylverbindungen. R. **116,** 64
— Zur Berechnung des Molgewichtes aus den Sedimentations- und Diffusionsgeschwindigkeiten in nicht idealen Lösungen. R. **117,** 202

Kufferath, A., Die Herstellung hitzebeständiger Metallwerkstücke durch besondere Oberflächenveredlung. R. **117,** 124
Küster, E., Zum Gedächtnis von R. E. Liesegang. O. **117,** 2

Laidler, K. J., Das kinetische Adsorptionsgesetz im besonderen Falle der Oberflächendurchdringung. R. **117,** 63
LaMer, V. K., s. A. S. Kenyon
Landall, H. D. und H. G. Herrmann, Probenahme von Flüssigkeits-Aerosolen durch Drähte, Cylinder und Flächen und der tatsächliche Anstoß der Tröpfchen an diese. R. **117,** 120
Lange, H., Über die Anwendung des Massenwirkungsgesetzes auf die Mizellenbildung in Kolloidelektrolytlösungen. O. **117,** 48
Lange, E., Chemische Thermodynamik. Eine Einführung in ihre Grundprinzipien, B. **117,** 116
Langenbeck, W., Einführung in die Organisch-Technische Chemie. B. **117,** 192
— Die organischen Katalysatoren und ihre Beziehungen zu den Fermenten. B. **117,** 193
Langhammer, G., s. K. F. Bonhoeffer
Lauer, K., O. Bezner und O. Dobberstein, Zur Kenntnis der Zellulosefasern, 10. Mitt.: Über die Vorgänge beim Trocknen von Zellulosefasern. 11. Mitt.: Die Wirkung saurer Katalysatoren beim Trocknen von Zellulosefasern. O. **116,** 28, 31
Launer, H. F. und W. K. Wilson, Die Photochemie von Zellulose. Einfluß von Wasserdampf- und Sauerstoff in den Gebieten des langwelligen und kurzwelligen Ultraviolett. R. **116,** 56
Leadermann, H., Nomenklatur-Vorschläge für das elastische und unelastische Verhalten von Hochpolymeren. R. **117,** 208
Leichter, H., Zur Phänomenologie der Kryolyse. S. **117,** 111
Leick, J., Das Wasser in der Industrie und im Haushalt. B. **117,** 194
Leigh, T., Tagung: Faraday Society, T. **116,** 175
Lell, E., s. H. Luther
Lenel, F. V., Tagung: Sylvania Electric Products Inc., T. **116,** 46
Lepeschkin, W. W., Die Wirkung von Ultraschall auf Serumproteine. R. **117,** 122
Letzig, E., Über ein wasserlösliches hochmolekulares Kohlehydrat in Sauerkrautlake. R. **116,** 188
Levi, A. A., Tagung: Faraday Society, T. **116,** 173
Liesegang, R. E. †, Kreuz-Kapillaranalyse. O. **117,** 4
Lindner, K., Waschgrundstoffe. I. Oberflächenaktivität und Waschwirkung. R. **116,** 56
Lindsley, Ch. H., s. E. K. Fischer
Lipson, M. und J. Speakman, Die Bildung von Polymeren in Wolle. R. **117,** 198
Lister, B. A. J., Tagung: Faraday Society, T. **116,** 172
Löhr, A. u. a., s. H. Koch
Lomas, H., Oberflächenaktive Stoffe in wäßrigen und nichtwäßrigen Lösungen. R. **117,** 64
Lowry, E. F., Tagung: Sylvania Electric Products. T. **116,** 46
Lüdtke, M., Der Wasser- und Dampfaufschluß von Bastfaserpflanzen. R. **116,** 55
Ludwig, N., Die Reibungszahl verschieden bearbeiteter und veredelter Oberflächen bei trokkener gleitender Reibung. R. **116,** 186
Lüers, H., Die Proteine im Werdegang des Bieres. B. **117,** 61
Luther, H. und E. Lell, Raman-Analyse bei der Mineralöluntersuchung. R. **116,** 57
Luyet, B. J., Wirkungen überrapiden und langsamen Gefrierens und Auftauens an Säuger-Erythrocyten. R. **117,** 71
Lyons, W. J., Dynamische Eigenschaften von Fasern, Garnen und Cordgarnen unter der Einwirkung von Fibrations-Frequenzen des Schallbereichs. R. **116,** 123

Maass, H., Schaumstudien. R. **116,** 188
MacDonald, W. S. und A. Ushakoff, Ein Gerät zur Messung der Spannungsrelaxation bei Hochpolymeren. R. **117** 202
Machu, W., Über den Einfluß von Kolloiden auf die Korrosion durch Wasser in Warmwasserversorgungs- und Heizungsanlagen. R. **116,** 61
— Zur Topochemie und Kinetik der Korrosionsvorgänge. R. **116,** 186
Malmgreen, H., Ein Beitrag zur physikalischen Chemie der kolloiden Metaphosphate. R. **117,** 66
Mandel, P. R., Stoll und R. Bieth, Biochemische Entwicklung des Gehirns im Huhnembryo; Wirkung von Testosteronpropionat. R. **116,** 182
Manegold, E., Über Kapillaren, Kapillarsysteme und Kapillarität XXII/5: Die Bedeutung der Donnansperre für den Korrosionsschutz durch polare Deckschichten und für die substantive Färbung. O. **116,** 135
— und M. Härtel, Über Kapillaren, Kapillarität und Kapillarsysteme XXV½ l. Freie und behinderte Schrumpfformen bei der kapillaren Schrumpfung von Lyogelen und Lyoplasten. O. **116,** 66
— — Über Kapillaren, Kapillarität und Kapillarsysteme XXV.2. Schrumpfformen gelierter Deck- und Bindeschichten und die Fugenfestigkeit von Dreiblattverbänden. O. **116,** 80
Maresh, C. und G. L. Royer, Einschränkung der Wollschrumpfung durch Melaninharze. I. R. **117,** 118
Marlies, Ch. A., s. A. X. Schmidt
Maron, S. H. und C. Moore, Untersuchung über die Konzentrierung von deutschem Buna- und amerikanischem GR=S-Latex. R. **116,** 187
Martin, D., s. G. M. Kline
Martin, H., Tagung: Bunsengesellschaft. T. **116,** 47
Martin, N. H., Herstellung und Eigenschaften von Serum- und Plasmaproteinen. XXI. Reaktionen Bilirubin. R. **117,** 122.
Marx, R. und H. Bayerle Über die methodischen Möglichkeiten vergleichend quantitativer Bestimmung der gebundenen Plasmaproteinaseaktivität. R. **117,** 205
Mason, W. P., Messungen der Viskosität und Scherelastizität von Flüssigkeiten mittels Scherschwingungen in Kristallen. R. **117,** 203
McCleary, H. R. und G. L. Royer, Einschränkung der Wollschrumpfung durch Melaninharze. Teil II. Torsionsstarrheit und elastische Eigenschaften von Einzelfasern. R. **117,** 198
McCutcheon, R. J., s. H. S. Sell
McIntosh, R. L., s. H. S. Sell
McLaren, A. D., Adhäsion Hochpolymerer an Zellulose. Einfluß von Struktur, Polarität und Hafttemperatur. R. **116,** 127
— und Ch. J. Seiler, Adhäsion III. Adhäsion polymerer Stoffe an Zellulose und Aluminium. R. **116,** 127
Mehnert, K., s. G. Schulze

Mehrotra, R. Ch., Der Einfluß oberflächenaktiver Stoffe auf Säure-Alkali Indikatoren. R. **116,** 50
Meidinger, F., Polyvinylpyrrolidon ein synthetisches Schutzkolloid „in vitro" und „in vivo". R. **116,** 124
Melik, J. S. u. a., s. H. E. Ries
Mellin, A. u. a., s. O. Erbacher
Melville, H. W. u. a., s. G. M. Burnett
Mering, J., Die Reaktionen des Montmorillonites. R. **117,** 69
Merkel, E., s. Chr. Wiegand
Messer, W. E. u. a. s. L. H. Howland
Metzger, G. u. F. Sauerwald, Eine Methode zur Untersuchung der mechanischen Deformationsvorgänge in hochpolymeren organischen Stoffen insbesondere an Fasern. R. **117,** 118
— — Beobachtungen über die mechanischen Eigenschaften von Perlon. O. **117,** 176
Meyer, K. H., P. Bernfeld, A. Boissonnas, P. Gürtler und G. Noelting, Stärkelösungen, -pasten und ihre molekulare Bedeutung. R. **117,** 132
Micheel, F. E. Istel und E. Schnacke, Einführung von schwefelhaltigen Gruppen in Proteine. R. **117,** 124
Micke, H., s. H. Thiele
Mighton, C. J. u. a., s. W. E. Mochel
Miller, S. G. u. a., s. P. R. Morrison
Miller, G. und B. J. Swev, Reaktionen von Email und Eisen. R. **116,** 126
Millet, M. A. und A. J. Stamm, Holzimprägnierung mit Harnstoffharzen. R. **116,** 64
Milligan, W. O., M. L. Watt und H. H. Rachford jr., Röntgenstudien an Schwermetall-Orthovanadaten. R. **116,** 181
Mittasch A., Lebensproblem und Katalyse. B. **117,** 193
Mochel, W. E., L. F. Salisbury, A. L. Barney, D. D. Coffman und C. J. Mighton, Elastomere aus Fluoropren. R. **117,** 129
Mongar, J. L., Tagung: Faraday Society. T. **116,** 173
Moore, Ch. H. jr., Bildung und Eigenschaften von synthetischen Rutil-Einkristallen. R. **117,** 68
Moore, A. R. Über die Befruchtungsverboten und die hyaline Membran am Ei des Seeigels Strongylocentrotus purpureus. R. **117,** 71
Moore, A. R., s. R. B. Dean
Moore, C., s. S. H. Maron
Moorjani, M. N. und C. S. Narwani, Der Einfluß von Wärme auf die chemische Zusammensetzung und die physikalischen Eigenschaften von Gummiarabikum. R. **116,** 56
Morey, D. R., Eine Theorie der viskosen Deformation in Polymeren; die Volumen- und Oberflächenzusammenhangsenergie der kleinsten sich bewegenden Teilchen. R. **117,** 66
Morrison, P. R., J. T. Edsall und S. G. Miller, Herstellung und Eigenschaften von Serum- und Plasmaproteinen. XVIII. Die Isolierung von gereinigtem Fibrinogen aus Fraktion I des Menschenplasma. R. **116,** 124
Morton, T. H., s. W. G. Cameron
Moxness, S. K. und J. Formo, Vorwärmung von Kunstpreßpulvern mit feuchtem Dampf. R. **116,** 64
Mukherjee, S. N. und A. C. Bhownik, Eigenschaften konzentrierter Arabinsäurelösungen und ihre Temperaturabhängigkeit. R. **117,** 119
— und K. B. Gosh, Der Einfluß der Konzentration auf die Eigenschaften einer Arabinsäurelösung. R. **117,** 119
Müller, F. H., Bericht über die 48. Hauptversammlung der Deutschen Bunsen-Gesellschaft vom 13.—15. Okt. 1949 in Wiesbaden. T. **116,** 47
Müller, J., Küpenfärbung von Polyamid- und Polyurethanseide. T. **117,** 191
Müller, H. F. und I. Müller, Unterschiede im Verhalten von Phenol, Kresol und Xylenol bei der Kondensation mit Formaldehyd. R. **116,** 61
Müller, W. M., Korrosion durch Wasser, Wasserbehandlung. R. **116,** 54
Münster, A., Tagung: Bunsengesellschaft. T. **116,** 48
Myers, J., Tagung: Faraday Society. T. **116,** 173

Nachtigall, E., Derzeitiger Stand der Oberflächenschutzbehandlung der Leichtmetall-Legierungen. R. **116,** 54
Nath, R., s. A. C. Chatterjee
Narwani, C. S., s. M. N. Moorjani
Nehse, U., Wasserflutung als sekundäre Gewinnungsmaßnahme. R. **117,** 133
Nestler, F. H. M., Tagung: Faraday Society. T. **116,** 175
Nettler, H., s. E. Heinz
Neuert H., Kontaktpotentialmessungen an bestrahlten Metalloxydoberflächen. R. **117,** 124
Newman, B. u. a., s. H. Rafsky
Nicholsen, M. M., Wirkungskräfte zwischen schwimmenden Teilchen. R. **117,** 200
Noack, K., Die Ausgestaltung der Organismen — ein chemisches Problem. B. **117,** 61
Noelting, G. u. a., s. K. H. Meyer
Nord, F. F., s. M. Bier

O'Donnell, I. J., s. E. Heymann
Oehler R. und T. J. Kilduff Behandlung von Leder mit synthetischen Harzen. R. **117,** 127
Offord, A. C., Tagung: Faraday Society. T. **116** 171
Olleman, E. D., D. E. Pennington und D. M. Ritter, Eine osmotische Molekulargewichtsbestimmung an gereinigter Lignensulfosäure. R. **117,** 130
Olsen, S., Über die mögliche Beteiligung der Formaldehyd-Olefin-Reaktion am stofflichen Aufbau der Pflanzen. R. **117,** 71

Paasch, K., s. J. Wotschke
Paetsch, H., Über das Gelatinieren von Igeliten. R. **116,** 63
Partridge S. M., Tagung: Faraday Society. T. **116,** 175
Pearlman, G. E., Die elektrophoretischen Eigenschaften des Plakalbumins. R. **117,** 123
— s. W. F. Goebel
Pennington. D. E. u. a., s. E. D. Olleman
Perreu, J., Über die Messung der Adsorptionswärmen von Gasen und Dämpfen durch Aktivkohle. R. **117,** 196
Pesez, M. M., Eine neue Methode für einen chemischen Wassernachweis. R. **117,** 122
Peter, S., Tagung: Bunsengesellschaft. T. **116,** 47
Peters, L. und J. B. Speakman, Die Bindung von Säuren an Wolle. Eine quantitative Deutung auf der Grundlage der Donnanschen Theorie des Membrangleichgewichts. R. **116,** 51
Petersen, S., Niedermolekulare Umsetzungsprodukte aliphatischer Diisocyanate. (5. Mitt. über Polyurethane.) R. **116,** 191
Peyrot, M., Oberflächeneigenschaften vor Organosilikon-Überzügen. R. **116,** 126
Pfeiffer, H. H., Quantitative Untersuchungen des Rheodichroismus an Protoplasma. W. K. **117,** 52

— Das Polarisationsmikroskop als Meßinstrument in Biologie und Medizin. B. **117**, 60
Phillips, C. S. G., Tagung: Faraday Society. T. **116**, 174
Pierce, C., J. W. Wiley und R. N. Smith, Kapillarität und Oberflächengröße von Aktivkohle. R. **117**, 62
Plescia O. J. u. a., s. J. R. Cann
Poppe, W., s. G. Schmid
Portzehl, H., s. H. H. Weber
Power, A. D., Tagung: Sylvania Electric Products. T. **116**, 46
Pradain, J., s. E. André
Prasad, M., G. S. Hattiangdi u. a., Über das Verhalten von Alkaliseifensystemen in organischen Lösungsmitteln. R. **116**, 52
Precht, H., Die Temperaturabhängigkeit von Lebensprozessen. R. **117**, 71
Puddington, I. E., Die Bestimmung von schwerem Wasser. R. **116**, 184
Pyle, J. J. u. a., s. R. B. Rice

Quittkat, G., Grundlegende und neuere Erkenntnisse bei der Feinmahlung von mineralischen Rohstoffen in Naßtrommelmühlen. R. **116**, 185

Rachford, H. H. jr. u. a., s. W. O. Milligan
Rafsky, H., B. Newman und Ch. Krieger, Eine elektrophoretische Untersuchung der Plasmaproteine im Alter. R. **116**, 183
Rath, Ch. E. und C. A. Finch, Serum-Eisentransport. Messung des Fe-Bindungsvermögen (FeBV) im menschlichen Serum. R. **116**, 183
Recke, R. u. a., s. H. Schmalfuß
Reich, I., s. D. Snell
Reichenberg, D., Tagung: Faraday Society. T. **116**, 172
Reichstein, T., Tagung: Faraday Society. T. **116**, 175
Rein, H., Bemerkungen zur vergleichenden Beurteilung von Faserfestigkeiten. R. **117**, 119
Reiss, H., I. B. Wilson, Der Einfluß der Oberfläche auf den Schmelzpunkt. R. **116**, 50
Rennenkampff v., J., s. W. Gerlach
Reyerson, H. und J. E. Wertz, Adsorption von Stickstoffoxyden. I. Die Adsorption von NO_2-N_2O_4 an Rutil und Kieselgel; vorläufige Messung der magnetischen Suszeptibilität der adsorbierten Schichten. R. **117**, 117
Rice, R. B., E. F. Fiedler und J. Pyle, Spektrale Durchlässigkeit transparenter Kunstharze. R. **116**, 64
Richards, C. E. und R. L. Bull, Adhäsion von Polythenen zu Metall. R. **117**, 63
Rideal, E. K., s. J. T. Davis
Ries, H. E., M. F. L. Johnson und J. S. Melik, Untersuchungen der Adsorptions-Desorptionsisothermen von Katalysatoren. III. Adsorption von Stickstoff und Stearinsäure an zusammengesetzten Katalysatoren und deren Komponenten. R. **117**, 62
Riley, D. P., s. J. H. Schulman
Ritter, D. M. u. a., s. E. D. Olleman
Rivlin, R. S., Die Hydrodynamik Nicht-Newtonscher Flüssigkeiten. Teil I., II. R. **117**, 66
Rix, W., s. W. Dawihl
Robinson, F. A., Tagung: Faraday Soc. T. **116**, 173
Robison, H. E. und S. W. Martin, Sedimentation von nicht filtrierbaren Suspensionen in der Becherzentrifuge. R. **117**, 65
Rodewald, Ch. W., s. T. Alfrey
Roine, P., Einfluß des Oxydations-Reduktions-Potentials auf die Stabilität der Ascorbinsäure in Milch und in gegorener Milch. R. **117**, 134
Roll, Fr., Beitrag zur Einteilung der Kernbinder sowie ihre mikroskopische Beurteilung. R. **116**, 126
Römer, E., s. Hj. Saechtling
Ross, S., Über die physikalische Adsorption. R. **117**, 197
— und C. H. Secoy, Zur physikalischen Adsorption III. Eine vereinfachte Zustandsgleichung bei hohen Drucken und ihre Anwendung auf Oberflächenfilme an Flüssigkeiten und festen Stoffen. R. **117**, 199
Rossmann, B., Viskosimetrische Zuckerbestimmungen in Kartoffeln. R. **116**, 188
Rossteuscher, F., Die Entwicklung und Anwendung der Atramentverfahren unter den heutigen Wirtschaftsbedingungen. R. **117**, 126
Rossmassler, S. A. und H. Eyring, Das Fließvermögen von Fasern. R. **117**, 198
Roth, M., s. R. Signer
Rothe, H., s. K. Täufel
Rotsch, A., Enzymatische Studien beim Kohlehydratabbau. R. **116**, 128
Royer, G. L., s. C. Maresh
Ruess, G., Raman-, Spektrum und Glasstruktur. R. **117**, 126
Ruska, E., Über neue magnetische Durchstrahlungs-Elektronenmikroskope im Strahlspannungsbereich von 40...220 kV, Teil I. O. **116**, 102
Rust, D. M. u. a., s. R. K. Witt

Sacconi, L., Tagung: Faraday Society. T. **116**, 174
Saechting, Hj. und E. Römer, Die Kunststoffindustrie in Amerika. R. **116**, 190
Salisbury, L. F. u. a., s. W. E. Mochel
Sandegren, E., Die Bedeutung der Proteine beim Brauen. R. **116**, 58
Santini, F., s. J. Hérenquel
Sauerwald, F., s. G. Metzger
Schäfer, K., Hystereseerscheinungen beim Kollaps von monomolekularen Stearinsäurefilmen. R. **117**, 117
Schallamach, A. und P. Thirion, Dielektrischer Verlust in gequollenem Kautschuk. R. **117**, 208
Scheele, W., M. Fredenhagen u. Th. Timm, Neuere Sulfonamidharze, I. II. R. **116**, 190
— und Th. Timm, Beziehungen zwischen Fließverhalten und Hochelastizität bei Polymerisaten. O. **116**, 129
Scheibe, G., Eiweißmoleküle, ihr Feinbau und ihr physikalisch-chemisches Verhalten. R. **117**, 72
Schlener, W. u. a., s. P. Doty
Schmalfuss, H., H. Schoppe und R. Recke, Über die Fähigkeit von Zuckerlösungen in Gegenwart geeigneter Kolloide Gasbläschen zu halten. O. **116**, 161
Schmid, G. und W. Poppe, Die Frequenzunabhängigkeit des Ultraschallabbaus von Makromolekülen. R. **116**, 51
Schmidt, A. X. und Ch. A. Marlies, Prinziples of High-Polymer Theory and Practice. (Hochpolymere, Grundzüge ihrer Theorie und Praxis). B. **117**, 60
Schneider, K. W., Die Untersuchung nordwestdeutscher Rohöle unter Anwendung einer chromatographischen Analysenmethode. R. **116**, 128
Schneider, Ch. H., s. L. White
Schönberger, W., Druckschädigung. T. **117**, 191
Schoppe, H., u. a., s. H. Schmalfuß

Schramek, W., A. Stenzel, Über die Quellung und den Auflösungsmechanismus von xanthogenierten Natronzellulosefasern. R. **117**, 207
Schropp, W., Über die Rolle von Kupfer und Mangan im Leben der höheren Pflanzen. R. **117**, 204
Schüler, H., s. A. Mittasch
Schulman, J. H. und D. P. Riley, Röntgenuntersuchungen der Struktur von durchsichtigen dispersen Öl-Wasser-Systemen. I. R. **117**, 201
Schulman, J., jr., M. Falkenheim und S. J. Gray, Der Phosphatumsatz des menschlichen Magenkarzinoms. Bestimmungen mit radioaktivem Phosphor. R. **116**, 183
Schulz, W. F. u. a., s. H. W. Coles
Schulz, G. und K. Mehnert, Kältefestigkeit von Kunststoffen. R. **117**, 135
Schümmelfelder, N., Über Beziehungen zwischen Stoffwechselaktivität und Akridinorangespeicherung von Zellen. R. **116**, 124
Schupp, R. L., Dielektrische Präzisionsmessungen an Lösungen assoziierender Stoffe. III. Mitteil. R. **116**, 52
Schütza, H., Verhalten aktiven Kobalts gegen H_2O beim Fischer-Kontakt. R. **117**, 194
Schwab, G. M., Tagung: Faraday Society. T. **116**, 174
Schwabe, K., Rohstoffprobleme in der Zellstoff- und Papierindustrie. R. **116**, 127
Schwan, H., Die Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante von Blut bei Niederfrequenz. R. **117**, 204
Schwen, G., Versuche zur Normierung der Prüfungsmethoden von Textilhilfsmitteln. T. **117**, 191
Scott, H. E. u. a., s. A. H. Krause
Secoy, C. H., s. S. Ross
Seelig, R. P., Tagung: Sylvania Electric Products. T. **116**, 46
Seeliger, R., Über die elektronenmikroskopische Darstellung von feinen, lockeren Fremdschichten auf Oberflächen. R. **117**, 195
— Über Rauhigkeitsmessung mit dem Elektronenmikroskop. R. **116** 53
Seelmeyer, G., Korrosion durch Wasser, Wasserbehandlung. R. **116**, 54
Seiler, Ch. J., s. A. D. McLaren
Sell, H. S. und R. J. McCutcheon, Gegen Stoßbeanspruchung beständige Harz-Kautschuk-Verschnitte. R. **117**, 128
Seymour, R. B., s. M. Gallagher
Shaler, A. J., Tagung: Sylvania Electric Products. T. **116**, 46
Shepard, Ch. C., Tagung: Faraday Society. T. **116**, 173
Shoppee, C. W., Tagung: Faraday Society. T. **116**, 175
Sibiriakoff, I., Theoretische Ansichten über das Problem der Latex-Eindickung I. R. **117**, 129
Siefken, Mono- und Polyisocyanate. IV. Mitt. über Polyurethane. R. **116**, 190
Signer, R. und M. Roth, Ein einfaches Verfahren zur Messung der Wasserverdunstung durch Schichten verschiedener Textilien. R. **117**, 64
Silbereisen, H., Eine Methode zur Verdichtung komplizierter Metallpulverkörper. R. **117**, 125
Skaupy, F., Metallische Leitfähigkeit und Gitterstörung. R. **116**, 53
Smart, Ch. L. und R. L. Wistler, Die Dehnungseigenschaften von Guaran-triazetat. R. **117**, 206
Smekal, A., Ultrarot- und Ramanspektren von Oxydgläsern. R. **117**, 126
— Tagung: Sylvania Electric Products. R. **116**, 46
Smit, W. M., Tagung: Faraday Society. T. **116**, 172, 174
Smith, E. L., Tagung: Faraday Society. T. **116**, 175
Smith, R. N. u. a., s. C. Pierce
Smoluchowski, R., Tagung: Sylvania Electric Products. T. **116**, 46
Snell, D. und I. Reich, Ein verbessertes Verfahren zur Bestimmung der Dispersionskraft von Reinigungsmitteln. R. **116**, 181
Sommerfeld, A., Partielle Differentialgleichungen der Physik. Band VI. B. **116**, 49
— Mechanik der deformierbaren Medien. B. **117**, 60
Sorgato, I., Industrielle Erzeugung von Lignin. R. **117**, 207
Speakman, J. B., s. C. W. Capp
— s. M. Lipson
Specker H., Plastisch-elastisches Verhalten des glasigen Selens. O. **117**, 108
Spedding, F. H., Tagung: Faraday Society. T. **116**, 174
Spencer, R. S., Volumen-Temperatur-Zeit-Beziehungen bei Polystyrol. R. **117**, 136
— und R. E. Dilion, Fließeigenschaften von geschmolzenem Polystyrol. R. **117**, 201
Srikantan, B. S., s. A. Javaraman
Stadler, J., Entwicklung und derzeitiger Stand der faserschonenden Wäsche von Wolle, besonders in sauren Medien. T. **117**, 191
Stadler, J., Kritische Betrachtung der zur Bestimmung der Netzwirkung gebräuchlichen Methoden. R. **117**, 197
Stäger, H., Reibung und Schmierung. R. **117**, 132
Stamm, A. J. und H. Tarkow, Holz, ein begrenzt quellendes Gel. R. **117**, 206
Starck, W., Über organische Polyvinylester. R. **116**, 192
Stather, F., Leder und Kunstleder. B. **116**, 178
Steffen, H. C. u. a., s. H. A. Braendle
Stein, R. u. a., s. T. Alfrey
Stenger, E., R. E. Liesegang und die Photographie. O. **117**, 6
Steurer, E., Verformung und Rekristallisation bei gittergeordneten hochpolymeren Stoffen. R. **116**, 189
Stewart, A., Tagung: Faraday Society. T. **116**, 176
Stockhausen, H., Grundsätzliches zum Kapitel Textilhilfsmittel. T. **117**, 191
Stoeckert, K. u. a., s. H. Koch
Stoll R. u. a., s. P. Mandel
Strong, L. E. u. a., s. D. M. Surgenor
Strugger, S., Fluoreszenzmikroskopie und Mikrobiologie. B. **116**, 178
Stow, F. S., K. H. Horowitz und J. H. Elliott, Anpassung des Steighöhen-Kapillar-Viskosimeters an den Bereich hoher Viskositäten. R. **117**, 201
Surgenor D. M., B. A. Koechlin, und L. E. Strong, Das metallbindende Globulin des menschlichen Plasmas. R. **116**, 184
Sutra, R., Gelieren, Mahlen und Homogenität von Stärke. R. **116**, 126
Swart G. H., s. L. W. Brock
Swev, B. J., s. G. Miller

Tarkow, H., s. A. J. Stamm
Täufel, K. und H. Rothe, Chemismus der Autoxydation olefinischer Fette. R. **116**, 60
Taylor, R. J., Die Aktivierung von Aluminiumoxydhydraten. R. **117**, 64
Telfair, D., C. R. Adams und H. W. Mohrmann, Kriechen und Ermüdungserscheinungen

bei langandauernder Festigkeits- und Biegefestigkeitsbeanspruchung. R. **117**, 135
Thews, E. R., Die pyrolytische Plattierung von Kupfer, Eisen und Stahllegierungen mit Molybdän, Wolfram und Chrom. R. **117**, 125
Thiele, H. und H. Lück, Richtwirkung verschiedener Ionen auf anisotrope Kolloide. R. **117**, 120
— und H. Micke, Über Ionotropie. Einfluß von Ionenradius und Wertigkeit. O. **116**, 1
— — Über Ionotropie. Einfluß der Mizellen. O. **117**, 144
Throdale, M. C., s. H. Adams
Timm, Th. u. a., s. W. Scheele
Tiselius, A., Tagung: Faraday Society. T. **116**, 173
Tobolsky, A. u. a., s. T. Alfrey
Todd, A. R., Synthese von Nucleotiden. R. **117**, 69
Tödt, F., Korrosion durch Wasser, Wasserbehandlung. R. **116**, 54
Tompkins, E. R., Tagung: Faraday Society. T. **116**, 174
Tschapek, M., Quimica coloidal del suelo. I. Fenómenos de superficié. (Kolloidchemie des Bodens. I. Grenzflächenerscheinungen). B. **117**, 192
Tsien, P. C., Eine neue Methode der Auswertung von Röntgenstrahldaten für die Orientierung von Zellulosefasern. R. **117**, 131

Ulman, M., Die Arbeiten auf dem Gebiete der Holzchemie in der UdSSR. R. **116**, 55
— Zur Chromatographie der löslichen Stärke. O. **116**, 10
Umstätter, H., Strukturmechanik rheonomer Systeme XV. Über die rheologischen Eigenschaften der Schmiermittel. O. **116**, 18
— Über die Rolle des Maxwellschen Relaxationstheorems in der makromolekularen organischen Chemie. R. **116**, 180
— Fließkunde und Strömungslehre. R. **116**, 180
Ushakoff, A., s. W. S. Mac Donald

Valensi, G., Untersuchungen über die Schwefelkalkbrühen. R. **117**, 205
Valentine, L., u. a., s. G. M. Burnett
Vieweg, R., Entwicklungslinien der Kunststoff-Prüftechnik. R. **116**, 191
van Veldhuizen, H., s. L. A. van Gastel
Vogel, R. E., s. E. Gruner
Vold, M. J., G. S. Hattiangdi und R. D. Vold Kristallformen von anhydrischem Kalziumstearat, darstellbar aus Kalziumstearat-Monohydrat. R. **117**, 67
Vold, R. D. u. a., s. J. M. Vold
Vollmer, A., Poren und Schichtdickenbestimmung leitender und nichtleitender Schutzüberzüge. R. **116**, 125
Voss, J., Enymatische Entschlichtung. T. **117**, 191

Walcher, W., Tagung: Bunsengesellschaft. T. **116**, 47
Walther, H., Pulverdispersionen in bituminösen Stoffen. B. **116**, 177
— Zur Analyse dielektrischer Dispersionskurven bituminöser Stoffe. O. **117**, 75
Walter, R., Nichtmetallische Werkstoffe für Laboratorium und Industrie in Amerika. R. **116**, 63
Wassermann, A., Tagung: Faraday Society. T. **116**, 173
Wassermann, G., s. W. Jung-König
Watt, M. L. u. a., s. W. O. Milligan
Weber, Fr., Vitamin C ifn Bestäubungstropfen von Taxus. R. **116**, 125
Weber, H. H. und H. Portzehl, Technisches über Kolloidmessungen. Die Messung sehr kleiner osmotischer Drucke. I. R. **117**, 203
Wegener, W., Spannung von Kunstseiden in Abhängigkeit von Zeit und Dehnung. R. **116**, 123
Wegner, E., Beitrag zur Kenntnis des Kathepsins. R. **117**, 204
Weidenhagen, R., Ergebnisse der Enzymforsch. Band 10. B. **117**, 116
Weidinger, A., s. P. H. Hermans
Weir, C. E., Die Schrumpfungsgeschwindigkeit von Sehnenkollagen. R. **117**, 127
Weise, H., Lacktrocknung mit infraroten Strahlen. R. **116**, 57
Weiser, H. B., A Textbook of Colloid Chemistry. (Lehrbuch der Kolloid-Chemie.) B. **116**, 176
Weiss, D. E., Tagung: Faraday Society. T. **116**, 173
Weiss, J., Tagung: Faraday Society. T. **116**, 171
Wells, R. A., Tagung: Faraday Society. T. **116**, 173
Weltzien, W., Die Arbeiten der deutschen Echtheitskommission. T. **117**, 191
Wenzel, H., Neue schwedische Holzforschungs-Institute. R. **116**, 55
Werle, E. und R. Bauereis, Nachweis und Kennzeichnung einer Anti-Mukopolysaccharase. R. **117**, 204
Wertz, J. E., s. H. Reyerson
Wesly, W., Erforderliche Phosphat-Menge zur Nachenthärtung von Kesselspeisewasser. R. **116**, 61
Westphal, U. und P. Gedigk, Zur Frage der Bindung des Bilirubins an die Serumproteine. R. **116**, 182
White, H. J. jr. und P. B. Stam, Eine experimentelle und theoretische Studie über die Adsorptions- und Quellungsisothermen von Menschenhaar in Wasserdampf. R. **116**, 180
White, L. und Ch. H. Schneider, Physikalische Adsorption von Gasgemischen. I. Sauerstoff-Stickstoff und Sauerstoff-Argon an Chromoxyd-Gel bei —185,6°. R. **117**, 196
Wicke, E. und W. Brötz, Diffusion, Strömung und Reaktionsgeschwindigkeit im Innern poröser Kontaktkörper. R. **117**, 194
Wickert, K., Korrosion durch Wasser, Wasserbehandlung. R. **116**, 54
— und H. Pilz, Die Lokalelementwirkung bei der Eisenauflösung in Salzsäure. R. **116**, 54
Wiederhorn, H. u. a., s. T. Alfrey
Wiedemann, M. u. a., s. O. Erbacher
Wiegand, Chr. und E. Merkel, Flüssige Kristalle und ebener Molekülbau R. **117**, 64
Wieley, R. H. und G. M. Brauer, Refraktometrische Bestimmung der Übergangstemperaturen zweiter Ordnung an Polymeren, R. **116**, 52
— — Butadien-Acrylnitril-Mischpolymerisate, R. **116**, 52
— — Polyvinylchlorazetat. R. **116**, 61
Wiley J. W. u. a., s. C. Pierce
Williams, K. A., Tagung: Faraday Society. T. **116**, 174
Wilson, W. K., s. H. F. Launer
Wilson, I. B., s. H. Reiss
Winkler, W., Über die Haltbarkeit und Filtrierbarkeit von Spinnlösungen aus Labkasein. R. **116**, 56
Wintrobe, M. M., s. Cartwright, G. E.
Wirth, J. K., Über die Leistungsprojektion bei Membranen und Diaphragmen. O. **116**, 147

Wirtz, K., Tagung: Bunsengesellschaft. T. **116**, 48
Witt, R. J., J. J. Chapman und B. L. Raskin, Bestimmung des Oberflächen- und Volumenwiderstandes von Kunstharzen. R. **117**, 135
Witt, R. K., P. D. Wolfe und D. M. Rust, Mit Baumwollgewebe gefüllte Harze. R. **116**, 191
Wolf, K., Tagung: Bunsengesellschaft. T. **116**, 48
Wolfe P. D. u. a., s. R. K. Witt
Wolff, O., Bilanz der Trockensubstanz der Kartoffel bei der Stärkefabrikation. R. **116**, 60
Work, R. W., Der Einfluß von Änderungen im Betrag der strukturellen Ordnung auf die physikalischen Eigenschaften von Zelluloseazetat-Garnen. R. **117**, 131
Worley, W. J. u. a., s. W. N. Findley
Wotschke, J. und K. Paasch Azetylen-Ruß. Ein großtechnisches Beispiel einer turbulenten Flammenreaktion. R. **116**, 186
Wunderly, Ch., Über lipophile Eigenschaften der Serumproteine. O. **117**, 137
Würstlin, F., Tagung: Bunsengesellschaft. T. **116**, 48

Yang, J. T. und M. Haissinsky, Chromatographische Trennung von Actinium und Lanthan. R. **117**, 202

Zahn, H., Zur Superkontraktion von Keratinfasern: I. Die Schrumpfung von Roßhaaren in Natronlauge; II. Die Kontraktion alkalisch vorbehandelter Roßhaare. O. **117**, 102
— Hauptversammlung des Vereins der Textilchemiker und Koloristen vom 4.—6. Mai in Badenweiler. T. **117**, 190
Zechmeister, L., Tagung: Faraday Society. T. **116**, 176
Zeidler, G., Laboratoriumsbuch für die Lack- und Farbenindustrie. B. **117**, 193
Zerbe, C. und H. Höter, Inhaltsanalyse von Schmierölen durch selektive Adsorption. R. **117**, 131
Ziegenspeck, H., Die Emission polarisierten Fluoreszenzlichtes (Difluoreszenz) durch gefärbte Zellulose- und Kutinmembranen von Pflanzen R. **116**, 124
Ziehl, L. und W. A. Roth, Eine kalorimetrische Bombe mit Fenster zur Beobachtung des Verbrennungsvorganges. R. **116**, 181
Zöllner, N., K. P. Eymer und L. Scheid, Möglichkeiten und Grenzen der Elektrophorese in der Pathophysiologie der Plasmaeiweiße. R. **117**, 124
Zorn, H., Die Polymerisation des Äthylens zu Schmierölen. R. **116**, 57

Sach-Register

zur Kolloid-Zeitschrift, Bd. 116 und 117 (1950)

O. = Originalarbeit, R. = Referat, B. = Bücherbesprechung, S. = Sammelbericht, T. = Tagungsbericht PS. = Patent-Sammelber. W. K. = Wissenschaftlicher Kurzbericht. Die erste, fette Zahl zeigt den Band (**116** oder **117**) an, die zweite die Seitenzahl

Adsorptions-Desorptionsisothermen von Katalysatoren. III. Adsorption von Stickstoff- und Stearinsäure an zusammengesetzten Katalysatoren und deren Komponenten, Ries, Johnson, u. a. R. **117**, 62
Adsorption, physikalische, von Gasgemischen. I. — Sauerstoff-Stickstoff und Sauerstoff-Argon an Chromoxyd-Gel bei —185,6° White u. Schneider. **117**, 196
— über die —, Ross. R. **117**, 197
— III. Eine vereinfachte Zustandsgleichung bei hohen Drucken und ihre Anwendung auf Oberflächenfilme an Flüssigkeiten und festen Stoffen, Ross und Secoy. R. **117**, 199
— Beobachtungen über die — von Wasserdampf an Weizen, Babbitt. R. **117**, 63
Adsorptionsstudien, physikalische Adsorption von Stickstoff, Toluol, Benzol, Äthyljodid, Schwefelwasserstoff, Wasserdampf, Schwefelkohlenstoff und Pentan an verschiedenen porösen und nichtporösen Adsorbentien, Harris und Emmett. R. **117**, 63
Adsorptionsanalyse, einige technische Verbesserungen bei der —, Hagdahl, R. **117**, 67
Äthylenoxyd, die explosible Poly-Kondensation von —, Gupta. R. **117**, 136
Aktivkohle, Kapillarität und Oberflächengröße von —, Pierce, Wiley, Smith. R. **117**, 62
— chemischer Charakter und katalytisches Verhalten von —, Brinkmann, R. **117**, 195
Aktivkohle, über die Adsorptionswärme von Gasen u. Flüssigkeiten an —, Perreu. R. **117**, 196
Aktive Kohle, die Herstellung von — durch „Flüssigmachen", Godel. R. **116**, 197
Albumin, Aggregationsphänomene in Eier——Lösungen, ermittelt durch Lichtstreuungsmessungen, Bier und Nord. R. **116**, 184
— die Wirkung von Lithiumperjodat auf kristallines Rinderserum ——, Goebel und Perlmann. R. **117**, 122
Alkaliseifensysteme, über das Verhalten von — in organischen Lösungsmitteln, Prasad Hattiandi u. a. R. **116**, 52
Aluminium mikrographische Untersuchung der orientierten Texturen bei gewalztem —, Hérenquel und Santini. R. **116**, 186
— Struktur und Wachstum von anodischen Überzügen auf — und Zink, Huber. R. **117**, 63
Aluminiumoxydhydrate, die Aktivierung von —, Taylor. R. **117**, 64
Aminosäuren, zur Kenntnis der Adsorption von — Diemair und Neu. R. **117**, 134
Anti-Mukopolysaccharase, Nachweis und Kennzeichnung einer —. Werle und Bauereis. R. **117**, 204
Arabinsäurelösung, Eigenschaften konzentrierter — und ihre Temperaturabhängigkeit, Mukherjee und Bhowmik. R. **117**, 119
— der Einfluß der Konzentration auf die Eigenschaften einer —, Mukherjee und Gosh. R. **117**, 119

Askorbinsäure, Einfluß des Oxydations-Reduktions-Potentials auf die Stabilität der — in Milch und in gegorener Milch, Roine. R. **117**, 134
Äthylbenzol, über die Synthese des — aus Benzol und Alkohol, v. Erichsen. R. **116**, 192
Äthyllinolat, die Benzoylperoxyd katalisierte Oxydation von —, Bolland. R. **117**, 129
Azetylen-Ruß, ein großtechnisches Beispiel einer turbulenten Flammenreaktion, Wotschke und Paasch. R. **116**, 186

Bakterien, über die ungeordnete Bewegung von —, Engelhard und Houtermans. R. **117**,
— Nachweis von Reduktionsorten in —, Bielig, Kausche/Haardick. R. **117**, 71
Bakterienzelle, chemische Kinetik der —, Jost. S. **117**, 54
Bastfaserpflanzen, der Wasser und Dampfaufschluß von —, Lüdtke. R. **116**, 55
Baumwoll- und Ramiezellulosen, über Lockerstellen und ihre Spaltungsgeschwindigkeit in oxydativ abgebauten —, Husemann und Goecke. R. **116**, 187
Becherzentrifuge, Sedimentation von nicht filtrierbaren Suspensionen in der —, Robison und Martin. R. **117**, 65
Bentonite, organophile —. I. Quellung in organischen Flüssigkeiten Jordan. R. **117**, 68
— das Quellungsverhalten von — in Abhängigkeit von der Kationensorption, Gruner und Vogel. O. **116**, 88
Bentonit-Suspensionen, eine Experimentalstudie über die Thixotropie von —, Alfrey und Rodewald. R. **117**, 65
Bierfiltration, Filtermaße und —, van Gastel und van Veldhuizen. R. **117**, 133
Bierschaum, über —, Hartong. R. **116**, 59
Bituminöse Stoffe, über die Struktur der —, Krenkler und Wagner. R. **116**, 58
— über die Struktur der —. II. Die Solvatation der bituminösen Stoffe, Krenkler. R. **117**, 65
— Pulverdispersionen in —, Walther. B. **116**, 177
— zur Analyse dielektrischer Dispersionskurven —, Walther. O. **117**, 75
Bombe, eine kalorimetrische — mit Fenster zur Beobachtung des Verbrennungsvorganges, Ziel und Roth. R. **116**, 181
Buna-Latex, Untersuchung über die Konzentrierung von deutschem — und amerikanischem GR=S- —, Moore und Maron. R. **116**, 187
Butadien-Acrylnitrit-Mischpolymerisate, Wiley und Brauer. R. **116**, 52

Casein- und Carbamidocaseinharzpulver, direktes Verpressen von —, Hipp, u. a. R. **117**, 134
Cellula, Part III, Tabulae Biologica XIX, pars 3, Handovsky. B. **116**, 122
Celluloseazetat, das Verhalten verschiedener organischer Flüssigkeiten gegenüber —, untersucht anhand von Bestimmungen des spezifischen Gewichts (des letzteren), Forteß. R. **116**, 51
Chemische Forschung, Fortschritte der —, Bd. 1, Heft 1/2. B. **117**, 193
Chromatographie, zur — der löslichen Stärke, Ulmann. O. **116**, 10
— Wasserstoffbrückenverbindung und chromatographische Trennbarkeit isomerer Stoffe, Hoyer. W. K. **116**, 121
— eine Arbeitsweise für die Verteilungs-(partition) Chromatographie unter Anwendung von Stärke, Edman. R. **116**, 187
Chromatographische Adsorption, zur Kenntnis der —, IV. Mitt.: Trennung farbloser Stoffe an fluoreszierenden Adsorbentien, Brockmann und Volpers. R. **117**, 67
Chromatische Analysenmethode, die Untersuchung nordwestdeutscher Rohöle unter Anwendung einer —, Schneider. R. **116**, 128
Chromatische Trennung von Actinium und Lanthan, Yang und Haissinsky. R. **117**, 202
— Trennung von Perrhenium- und Molybdänsäure, Alexander. R. **117**, 203
Cr-Zn, Rosafarbkörper, Notiz über einen —, Bose. R. **116**, 126

Deformierbare Medien, Mechanik der —, Sommerfeld. B. **117**, 60
Dielektrische Messungen, Einführung in die physikalischen Grundlagen —, Gast. R. **116**, 191
— Präzisionsmessungen, an Lösungen assoziierender Stoffe. III. Mitteil., Schupp. R. **116**, 52
— Relaxation, neuere Untersuchungen über — von polaren Flüssigkeiten und Lösungen, Fischer. R. **116**, 52
Dielektrizitätskonstante, die Temperaturabhängigkeit der — von Blut bei Niederfrequenz, Schwan. R. **117**, 204
Differentialgleichungen, partielle — der Physik. VI., Sommerfeld. B. **116**, 49
Diffusion kleiner Substanzmengen, Problem bei der — innerhalb des menschlichen Körpers, Heinz. R. **117**, 204
Diffusionsgeschwindigkeit, die Diffusion von Elektrolyten durch organische Membranen. I. Gleichung zur Berechnung der —. II. Experimentelle Bestätigung der berechneten Geschwindigkeiten, Kittelberger. R. **117**, 197
Diffusionskoeffizient, Diffusion in Medien mit variablen Eigenschaften. I. Der Einfluß eines variablen — auf die Geschwindigkeit der Adsorption und Desorption, Crank und Henry. R. **117**, 196
Diisozyanate, niedermolekulare Umsetzungsprodukte aliphatischer —, (5. Mitt. über Polyurethane), Petersen. R. **116**, 191
Dispersionskraft, ein verbessertes Verfahren zur Bestimmung der — von Reinigungsmitteln, Snell. R. **116**, 181

Ei des Seeigels, über die Befruchtungsvorboten und die hyaline Membran am —, Strongylocentrotus purpureus, Moore. R. **117**, 71
Einbrennlackschichten, über die Erhöhung der Haftfestigkeit von — auf Bandstahl und Feinblechen, Eisenstecken. R. **116**, 184
Einzelfaserprüfung, ein Spannungswaagensystem für —, Dart und Petersen-Marcus. R. **116**, 51
Einschmelzen von Gläsern, Einblick in den Mechanismus des —, Jebsen-Marwedel. R. **117**, 126
Eisen, die Funktionen des — in der Lebensentwicklung, Francis. R. **116**, 124
— in konzentrierter Salpetersäure, über periodische Reaktionen III. Der Refraktärzustand frischpassiven —, Bonhoeffer, Haase und Langhammer. R. **116**, 122

Eisen in Salpetersäure über periodische Reaktionen IV. Theorie der kathodischen Polarisation von —, Bonhoeffer und Langhammer. R. **116**, 122
— und Stahl, nephelometrische Schwefelbestimmungen in —, Geuer. R. **116**, 53
— über die Potentialbildung von — in gepufferter Essigsäure, Ergang. R. **117**, 125
Eisenauflösung, die Lokalauflösung bei der — in Salzsäure, Wickert und Pilz. R. **116**, 54
Eisenpulver, über Zusammenhänge zwischen Herstellungsverfahren von — und Kristallhärte, Dawihl und Schmidt. R. **117**, 125
Eiweißmoleküle, ihr Feinbau und ihr physikalisch-chemisches Verhalten, Scheibe. R. **117**, 72
Elastische Konstante, über die Bestimmung der — von Gesteinen mit Ultraschall, Bacher. R. **117**, 121
Elektrischer Übergangswiderstand, Zusammenhang zwischen der Benetzung und dem — zwischen Eisen und Quecksilber, Kobel. R. **116**, 122
Elektrokinetisches Potential, das — schwerlöslicher Sulfate. I., II., Buchanan und Heymann. R. **117**, 119
— Bestimmung des — in konzentrierten Lösungen durch die Strömungs-Strommethode, Buchanan und Heymann. R. **117**, 120
Elektrolyte, der Einfluß der Salzkonzentration und der Kettenlänge auf die kritische Konzentration kolloider —, Corrin. R. **117**, 201
Elektronenmikroskope, über neue magnetische Durchstrahlungs- — im Strahlspannungsbereich von 40 ... 220 kV (Teil I), Ruska. O. **116**, 102
Elektrophorese, die Vortäuschung von Unterfraktionen bei der quantitativen — durch elektroosmotische Störungen, Antweiler und Engelhardt. W. K. **117**, 110
Elektrophysiologie, Beitrag zur — pflanzlicher Drüsen, Diannelides. R. **116**, 123
Email, Reaktionen von — und Eisen, Miller und Swev. R. **116**, 126
Epidermis, der Einfluß von Kolloidelektrolyten auf die Quellung isolierter —, Götte. O. **117**, 42
Erythrozyten, Wirkungen überrapiden und langsamen Gefrierens und Auftauens an Säuger—, Luyet. R. **117**, 71

Fasern, dynamische Eigenschaften von —, Garnen und Cordgarnen unter der Einwirkung von Vibrations-Frequenzen des Schallbereichs, Lyons, R. **116**, 123
— Fließvermögen von —, Rossmassler und Eyring. R. **117**, 198
— die Lichteinwirkung auf mit Duranol, Dispersol, S. R. A. und Solazetat gefärbten Zelluloseazetat- und Nylon-—, Egerton. R. **116**, 127
— eine Methode zur Untersuchung der mechanischen Deformationsvorgänge in hochpolymeren organischen Stoffen, insbesondere an —, Metzger und Sauerwald. R. **117**, 118
— neueres von —, chemischer Textilveredlung und Farbstoffen III. Brass. S. **116**, 33
— Vernetzung tierischer —, Capp und Speakman. R. **117**, 198
Fe-Bindungsvermögen (FeBV), die Infektionsanämie. Studien über das —, Cartwhright und Wintrobe. R. **116**, 183
Fermente, die organischen Katalysatoren und ihre Beziehungen zu den —, Langenbeck. B. **117**, 193
Festigkeits- u. Biegefestigkeitsbeanspruchung, Kriechen und Ermüdungserscheinungen bei langandauernder —, Telfair u. a. R. **117**, 135
Fette, Chemismus der Autoxydation olefinischer —, Täufel und Rothe. R. **116**, 60
Fibrenyle, ein kalt verformbarer, thermoplastischer Werkstoff, Amigo. R. **116**, 62
Fibrinogen-Fibrin umwandlung durch eiweißfällende Mittel, Knüchel. R. **117**, 72
Fischer-Tropsch-Synthese, zum Reaktionsmechanismus der —, Kölbel und Engelhardt. R. **117**, 121
Fließkunde und Strömungslehre, Umstätter. R. **116** 180
Flotation, Studien über die Aktivierung von Quarz mit Kalziumion, Cooke und Digre. R. **117**, 65
— die — von Quarz bei Verwendung von Kalziumion als Aktivator, Cooke. R. **117**, 65
Flour, Reinigung und Verdichtung von —, Froning und Mitarb. R. **117**, 203
Fluoreszenzlicht, die Emission polarisierten — (Difluoreszenz) durch gefärbte Zellulose- und Kutinmembranen von Pflanzen, Ziegenspeck. R. **116**, 124
Fluoreszenzmikroskopie und Mikrobiologie, Strugger. B. **116**, 178
Fluoropren, Elastomere aus —, Mochel, Salisbury u. a. R. **117**, 129
Flüssigkeiten, zur molekularkinetischen Auffassung der —, Altenburg. O. **117**, 153
Folinsäure, Bericht und experimenteller Beitrag, Carrara. R. **117**, 72
Formaldehyd-Olefin-Reaktion, über die mögliche Beteiligung der — am stofflichen Aufbau der Pflanzen, Olsen. R. **117**, 71
Fremdschichten, über die elektronenmikroskopische Darstellung von feinen, lockeren — auf Oberflächen, Seeliger. R. **117**, 195

Gelatinegele, Untersuchung der Vernetzung von —, Ferry und Eldrigde. R. **117**, 132
Glasfäden, Festigkeits- und Dehnungseigenschaften der — in Abhängigkeit vom Wässern, Driesch. R. **117**, 126
— Elastizitätsuntersuchungen an —, Verfahrensmöglichkeiten und Ergebnisse, Bobeth. R. **117**, 127
Glasfäden-Untersuchungen. VII. Über die Beziehungen zwischen Feinheit und Festigkeit bei Glasfäden, Koch. R. **117**, 126
Glasoberflächen, zur Benetzung von —, Haase. R. **117**, 195
Globulin, das metallbindende — des menschlichen Plasma, Surgenor, Koechlin und Strong. R. **116**, 184
Granulate, Trocknung von granuliertem Material. II. Trocknung von — in rotierenden Trocknern, van Krevelen und Hoftijzer. R. **117**, 121
Grenzschmierungsverhalten, Gefügeeinfluß auf das — von Gußeisen, Kluge, Bochmann und Fiddecke. R. **116**, 125
Guaran-triazetat, die Dehnungseigenschaften, von —, Smart und Wistler. R. **117**, 206
Gummiarabikum, der Einfluß von Wärme auf die chemische Zusammensetzung und die physikalischen Eigenschaften von —, Moorjani und Narwani. R. **116**, 56

Harnstoffharze, Holzimprägnierung mit —, Millet und Stamm. R. **116**, 64
Harze, mit Baumwollgewebe gefüllte —, Witt, Wolfe u. a. R. **116**, 191
Harzstoffe, die Wasserdichtmachung von Böden mittels —, Clare. R. **117**, 68
Hochmolekulare Substanzen, Viskose und elastische Eigenschaften von Lösungen —, Ferry. R. **117**, 199
Hochpolymere, Diffusion und Quellung in —, Hartley. R. **117**, 198
— ein Gerät zur Messung der Spannungsrelaxation bei —, MacDonald u. Ushakoff. R. **117**, 202
— Grundzüge ihrer Theorie und Praxis. (Principles of High Polymer Theory and Practice), Schmidt und Marlies. B. **117**, 60
— Mechanisches Verhalten von —, (Mechanical Behavior of High Polymers), Alfrey. B. **116**, 48
— Nomenklatur-Vorschläge für das elastische und unelastische Verhalten von —, Leadermann. R. **117**, 208
— Stoffe, Verformung und Kristallisation bei gittergeordneten —, Steurer. R. **116**, 189
Holz, ein begrenzt quellendes Gel, Stamm und Tarkow. R. **117**, 206
Holzchemie, die Arbeiten auf dem Gebiete der — in der UdSSR, Ulman. R. **116**, 55
Holzforschungs-Institute, neue schwedische —, Wenzel. R. **116**, 55
Hüttigs, G. F., Kolloidchemisches Werk —, Zu seinem 60. Geburtstag, Bischoff, O. **117**, 74
Hydrodynamik, Nicht-Newtonscher Flüssigkeiten, die —, Rivlin. R. **117**, 66

Igelite, über das Gelatinieren von — Paetsch. R. **116**, 63
Infrarote Strahlen, Lacktrocknung mit —, Weise. R. **116**. 57
Ionenverteilung an Grenzflächen, Davies und Rideal, R. **117**, 195
Ionotropie, Einfluß von Ionenradius und Wertigkeit, Thiele und Micke. O. **116**, 1
Ionotropie, über —, Einfluß der Mizellen, Thiele und Micke. O. **117**, 144

Jahrbuch des Textilinstitutes Manchester Nr. 2, (Year Bock of the Textile Institute of Manchester.) B. **117**, 194

Kapillaranalyse; Kreuz-, Liesegang†. O. **117**, 4
Kapillarsysteme, über Kapillaren, Kapillarität und —. XXV. 1. Freie und behinderte Schrumpfformen bei der kapillaren Schrumpfung von Lyogelen und Lyopasten, Manegold und Härtel O. **116**, 66
— über Kapillaren, Kapillarität und —. XXV. 2. Schrumpfformen gelierter Deck- und Bindeschichten und die Fugenfestigkeit von Dreiblattverbänden, Manegold und Härtel. O **116**, 80
— über — und Kapillarität XXII/5: Die Bedeutung der Donnansperre für den Korrosionsschutz durch polare Deckschichten und für die substantive Färbung, Manegold. O. **116**, 135
Karbonylnickelstäbe, magnetische und elektrische Untersuchungen an gesinterten —, Gerlach, Rennenkampff und Brill. R. **116**, 125
Karitöl, Anwendung der Methode der selektiven Löslichkeit auf die Fraktionierung der wichtigeren Bestandteile des —, André und Pradain. R. **116**, 126
Kathepsin, Beitrag zur Kenntnis des —, Wegner. R. **117**, 204
Kautschuk, Herstellung und Eigenschaften von Zyklo-—, Krause, Scott u. a. R. **117**, 128
— die Befestigung von — auf Metallen mit Hilfe neuer chemischer Kautschukabkömmlinge, Gossot. R. **117**, 206
— dielektrischer Verlust in gequollenem —, Schallamach und Thirion. R. **117**, 208
— über die Zusammensetzung von natürlichem und synthetischem Hart-—, Gall. R. **117**, 129
Kautschuk-Gebiet, Fortschritte auf dem —, Brock, Swart u. a. R. **117**, 127
Kautschukmarkt, die Lage auf dem —, graphisch dargestellt, Fabre. R. **117**, 206
Kautschuk-Mischungen, P_H-Wert u. Struktur von Ruß und ihr Einfluß in —, Braendle, Steffen u. a. R. **117**, 128
Kautschuk-Verschnitte, gegen Stoßbeanspruchung beständige Harz-—, Sell und Mc Cutscheon. R. **117**, 128
Keratinfasern, zur Superkontraktion von —: I. Die Schrumpfung von Roßhaaren in Natronlauge. II. Die Kontraktion alkalisch vorbehandelter Roßhaare, Zahn. O. **117**, 102
Kernbinder, Beitrag zur Einteilung der — sowie ihre mikroskopische Beurteilung, Roll. R. **116**, 126
Kesselspeisewasser, erforderliche Phosphat-Menge zur Nachenthärtung von —, Wesly. R. **116**, 61
Kieselgele, Röntgenstudie über den Dispersionszustand von —, Brusset. R. **117**, 65
Kieselsäure, kann — die Lungenschädigungen der Korundschmelzer verursacht haben? Jäger. O. **117**, 10
Kindermehl, die Bestimmung der löslichen Stärke, besonders im —, Grossfeld. R. **116**, 60
Kobalt, Verhalten aktiven — gegen H_2O beim Fischer-Kontakt, Schütza. R. **117**, 194
Kohle, Studie über die Aktivierung von — mittels der Methode der diffusen Streuung von Röntgenstrahlen, Brusset. R. **117**, 65
Kohlehydratabbau, enzymatische Studien beim —, Rotsch. R. **116**, 128
Kohlenwasserstoff, über die Analyse von —. 4. Mitt.: Die Analyse von gasförmigem —, Grosse-Oetringhaus. R. **117**, 122
Kohlenwasserstoffe, das Oxydationsverhalten von —, IV. Kröger und Kaller. R. **117**, 132
Kolloide, Ladung und Stabilität von —, XIV. Einfluß von Nichtelektrolyten, Chatterjee und Nath. R. **117**, 199
Kolloide Systeme, Röntgeninterferenzen an —, Zusammenhang zwischen Packungsdichte, Polydispersität und reiner Partikelstreuung, Hosemann. O. **117**, 13
Kolloid-Chemie, Lehrbuch der —, (A Textbook of Colloid Chemistry), Weiser. B. **116**, 176
— des Bodens. I. Grenzflächenerscheinungen (Quimica coloidal des suelo. I. Fenómenos de superficie), Tschapek. B. **117**, 192
Kolloiddruck im Blut, physikochemische Grundlagen der Regulation des —, Heinz und Nettler. R. **117**, 204
Kolloidelektrolytlösungen, über die Anwendung des Massenwirkungsgesetzes auf die Mizellenbildung in —, Lange. O. **117**, 48

Kolloidmessung, Technisches über —. Die Messung sehr kleiner osmotischer Drucke, Weber und Portzehl. R. **117**, 203
Kondensation mit Formaldehyd, Unterschiede im Verhalten von Phenol, Kresol und Xylenol bei der —, H. F. Müller u. I. Müller. R. **116**, 61
Kontaktkörper, Diffusion, Strömung und Reaktionsgeschwindigkeit im Innern poröser —, Wicke und Brötz. R. **117**, 194
Kornklassen, kolloidale, Abtrennung und Bestimmung von — mit einer Durchlaufzentrifuge, Jasmund. R. **117**, 203
Korrosion durch Wasser, Wasserbehandlung, Haase. R. **116**, 54
— Wasserbehandlung, Wickert. R. **116**, 54
— Wasserbehandlung, Müller. R. **116**, 54
— Wasserbehandlung, Seelmeyer. R. **116**, 54
— Wasserbehandlung, Tödt. R. 116, 54
— über den Einfluß von Kolloiden auf die — in Warmwasserversorgungs- und Heizungsanlagen, Machu. R. **116**, 61
Korrosionsvorgänge, zur Topochemie und Kinetik der —, Machu. R. **116**, 186
Kristalle, flüssige — und ebener Molekülbau, Wiegand und Merkel. R. **117**, 64
— Messungen der Viskosität und Scherelastizität von Flüssigkeiten mittels Scherschwingungen in —, Mason. R. **117**, 203
Kryolyse, zur Phänomenologie der —, Leichter. S. **117**, 111
Kunstfasern, der Grad der seitlichen Ordnung in verschiedenen —, wie er sich aus Messungen mit Röntgenstrahlen ergibt, Hermans. R. **117**, 130
Kunstharze, Bestimmung des Oberflächen- und Volumenwiderstandes von —, Witt u. a. R. **117**, 135
— ist die Zukunft der — von den Kokereien abhängig? Anonym. R. **116**, 64
— physikalisch-chemische Untersuchung eines basenaustauschenden —, I, II. Leitfähigkeit des Harzaustauschers, Heymann und O'Donnel. R. **117**, 195
— spektrale Durchlässigkeit transparenter —, Rice, Fiedler u. a. R. **116**, 64
Kunstharzpreßpulver, Vorwärmung von — mit feuchtem Dampf, Moxness und Formo. R. **116**, 64
Kunstseide, Interpretation des mechanischen Verhaltens von —, Hermanne. R. **117**, 207
— Spannung von — in Abhängigkeit von Zeit und Dehnung, Wegener. R. **116**, 123
Kunststoffe, dielektrische Untersuchungen an — mit Hilfe von Kraftwirkungen, Alpers und Gast. R. **116**, 191
— Kältefestigkeit von —, Schulz und Mehnert. R. **117**, 135
— kolorimetrische Prüfung von —, Heuse. R. R. **117**, 67
Kunststoff-Folien Untersuchungen der Kerbwirkung an weichen —, Koch, Löhr und Stoeckert. R. **117**, 136
Kunststoffindustrie, die — in Amerika, Saechtling und Römer. R. **116**, 190
Kunststoff-Prüftechnik, Entwicklungslinien der —, Vieweg. R. **116**, 191
Kupfer und Mangan, über die Rolle von — im Leben der höheren Pflanzen, Schropp. R. **117**, 204
Kupferoxydfilme, die Reduktion dünner —, Garnet, Gray und Stone. R. **117**, 62
Labkasein, über die Haltbarkeit und Filtrierbarkeit von Spinnlösungen aus —, Winkler. R. **116**, 56
Lack- und Farbenindustrie, Laboratoriumsbuch für die —, Zeidler. B. **117**, 193
Latex, theoretische Ansichten über das Problem der — - Eindickung I, Sibiriakoff. R. **117**, 129
— Beitrag zum physikalisch-chemischen Studium von Hevea - —, I., II., Belmas. R. **117**, 129
Lebensproblem und Katalyse, Mittasch. B. **117**, 193
Leder und Kunstleder, Stather. B. **116**, 178
Leichtmetall-Legierungen, derzeitiger Stand der Oberflächenschutzbehandlung der —, Nachtigall. R. **116**, 54
Leitfähigkeit, metallische — und Gitterstörung, Skaupy. R. **116**, 53
Liesegang, zum Gedächtnis von R. E. —, Küster. O. **117**, 2
— R. E. und die Photographie, Hauser. O. **117**, 5
Lignin, industrielle Erzeugung von —, Sorgato. R. **117**, 207
Ligninsulfosäure, eine osmotische Molekulargewichtsbestimmung an gereinigter —, Olleman, Pennington und Ritter. R. **117**, 130
Linsen, Überzüge optischer —, Coles, Schulz u. a. R. **116**, 191
Lyophile Kolloide, pseudoplastische Fließeigenschaften von —, Fischer und Lindsley. R. **117**, 200

Makromoleküle, die Frequenzunabhängigkeit des Ultraschallabbaus von —, Schmid und Poppe. R. **116**, 51
Membranen, über die Leistungsprojektion bei — und Diaphragmen, Wirth†. O. **116**, 147
Menschenhaar, eine experimentelle und theoretische Studie über die Adsorptions- und Quellungsisothermen von — in Wasserdampf, White, Stam. R. **116**, 180
Metall, Adhäsion von Polythenen an —, Richards und Bull. R. **117**, 63
Metalle, über einen Weg zur Bestimmung der absoluten Oberfläche von unedlen —, Erbacher, Jensen-Hellmann und Mellin. R. **117**, 195
Metallionenadsorption, über die — an Metalloberflächen, Erbacher Herr u. a. R. **116**, **116**, 185
Metalloberflächen, über die Größe und Verteilung der regierenden Stellen, „Störstellen" bzw. „aktiven Stellen" an —, Erbacher. R. **116**, 185
— über die Wirksamkeit der Oberflächenatome, „Störstellen" bzw. „aktiven Stellen" an — Erbacher R. **116**, 185
— die Schmierung von — durch mono- und multimolekulare Schichten. Greenhill. R. **117**, 196
Metalloxydoberflächen, Kontaktpotentialmessungen an bestrahlten —, Neuert. R. **117**, 124
Metallpulver, Beeinflussung des Schwundes durch Zugkräfte beim Sintern von —, Dawihl und Rix. R. **116**, 125
Metallwerkstücke, die Herstellung hitzebeständiger — durch besondere Oberflächenveredelung, Kufferath. R. **117**, 124
Metaphosphate, ein Beitrag zur physikalischen Chemie der kolloiden —, Malmgreen. R. **117**, 66

Methylenblauspeicherung, zur Frage der — in Pflanzenzellen II, Drawert. R. **117**, 71
Milch, die physikalische Struktur der — und der Milchprodukte, King. S. **117**, 180
Mineraliche Rohstoffe, grundlegende und neuere Erkenntnisse bei der Feinmahlung von — in Naßtrommelmühlen, Quittkat. R. **116**, 185
Mineraloberfläche, Vorbehandlung von — für die Schaumflotation, Falconer. R. **117**, 121
Mineralöluntersuchung, Raman-Analyse bei der —, Luther und Lell. R. **116**, 57
Mischpolymerisation, VI. der Mechanismus der Emulsionspolymerisation, Fordyce und Ham. R. **116**, 63
Modern plastics competition, Anonym. R. **116**, 192
Molgewicht, zur Berechnung des — aus den Sedimentations- und Diffusionsgeschwindigkeiten in nichtidealen Lösungen, Küchler. R. **117**, 202
Montmorillonit, die Reaktionen des —, Mering. R. **117**, 69
Moosgummi, auf Basis von Polyvinylchlorid, van Gaver. R. **117**, 135

Nährhefe, Gummistoffe als Grundlage zum Nachweis und zur Bestimmung von —, Diemair und Sobel. R. **116**, 60
Netzwirkung, kritische Betrachtung der zur Bestimmung der — gebräuchlichen Methoden, Stadler. R. **117**, 197
Nichtmetallische Werkstoffe für Laboratorium und Industrie in Amerika, Walter. R. **116**, 63
Nitrozellulosemoleküle, Untersuchung der Eigenschaften gelöster — mittels der Methode der Lichtstreuung, Blaker, Badger u.a. R. **117**, 130
Nucleotide, Synthese von —, Todd. R. **117**, 69

Oberflächenaktive Stoffe, der Einfluß — auf Säure-Alkali-Indikatoren, Mehrotra. R. **116**, 50
— in wäßrigen und nichtwäßrigen Lösungen, Lomas. R. **117**, 63
Oberflächendurchdringung, das kinetische Adsorptionsgesetz im besonderen Falle der —, Laidler. R. **117**, 63
Olefine, kinetische Untersuchung der photochemischen Oxydation gewisser nichtkonjugierter —, Bateman und Gee. R. **116**, 181
Öl-Wasser-System, Röntgenuntersuchungen der Struktur von durchsichtigen dispersen —, I. Schulmann und Riley. R. **117**, 201
Organische Anstriche in der Theorie und Praxis. (Organic coatings in theory and practice), Blom. B. **116**, 50
Organisch-technische Chemie, Einführung in die —, Langenbeck. B. **117**, 192
Organismen, die Ausgestaltung der —, — ein chemisches Problem, Noack. B. **117**, 61
Organosilikon-Überzüge, Oberflächeneigenschaften von —, Peyrot. R. **116**, 126
Oxydfilme, Zerstörung und Wiederherstellung von — auf Eisen, Hoar. R. **117**, 62

Pektin-Gewinnungsverfahren, Vergleich der —, Hottenroth. R. **116**, 188
Pektingele, über die Bildung von — auf kaltem Wege, Deuel und Eggenberger. O. **117**, 97
Periston, das Schicksal des — im Organismus, Ammon. R. **117**, 72
Perlon, Beobachtungen über die mechanischen Eigenschaften von —, Metzger und Sauerwald. O. **117**, 176
Phenol-Formaldehyd-Harze, Studien auf dem Gebiet der —, XIV. Mitteil. Über die Ammoniak-Kondensation und die Reaktion mit Hexamethylentetramin, Hultzsch. R. **116**, 62
Phenolharze, Imprägnierung baumwollgefüllter —, Anonym. R. **117**, 134
— die Eigenschaften der mit gereinigter Baumwoll-Linters hergestellten —, Gallagher und Seymour. R. **116**, 191
— Fließeigenschaften von —, Dienes. B. **117**, 136
Phosphorumsatz, der — des menschlichen Magenkarzinoms. Bestimmung mit radioaktivem Phosphor, Schulman Falkenheim und Gray. R. **116**, 183
Photographische Emulsionen, zum Gießen —, Böhme und Gädeke. O. **116**, 99
Physikalische Chemie, Grundriß der allgemeinen und —, Feitknecht. B. **117**, 192
Plakalbumin, die elektrophoretischen Eigenschaften des —, Pearlmann. R. **117**, 123
Plasmaeiweiße, Möglichkeiten und Grenzen der Elektrophorese in der Pathophysiologie der —, Zöllner, Eymer und Scheid. R. **117**, 124
Plasmaproteine, eine elektrophoretische Untersuchung der — im Alter, Rafsky, Newman und Krieger. R. **116**, 183
biophysikalische Studien über —. IX. Trennung und Eigenschaften von Immunglobulinen aus Hyperimmun-Rinderseren, Heß und Deutsch. R. **117**, 123
Plasmaproteinaseaktivität, über die methodischen Möglichkeiten vergleichend quantitativer Bestimmung der gebundenen —, Marx und Bayerle. R. **117**, 205
Plastische Massen, Enzyclopädie der modernen — (Modern plastics encyclopedia), Kline und Martin. B. **116**, 49
Polarisationsmikroskop als Meßinstrument in Biologie und Medizin, Pfeiffer. R. **117**, 60
Polyisobutylen, Beziehungen zwischen Viskositätszahl und Molekulargewicht bei —, Fox und Flory. R. **117**, 199
— elastisch-viskose Eigenschaften des —, I. Relaxation der Spannung in festen Polymeren verschiedenen Molekulargewichtes bei erhöhter Temperatur, Andrews, Hofman-Bang u.a. R. **116**, 63
Polymere, elektronenaustauschende —, I., Carridy. R. **116**, 63
— eine Theorie der viskosen Deformation in —; die Volumen- und Oberflächenzusammenhangsenergie der kleinsten sich bewegenden Teilchen, Morey. R. **117**, 66
— in Wolle, die Bildung von —, Lipson und Speakman. R. **117**, 198
Polymerisate, Beziehungen zwischen Fließverhalten und Hochelastizität bei —, Scheele und Timm. O. **116**, 129
Polymerisation in diskreten Teilchen, Haward. R. **117**, 200
Polymerisationsreaktion, räumliche Interferenz in —, Burnett Valentine und Melville. R. **117**, 208

Polystyrol, Fließeigenschaften von geschmolzenem — Spencer und Dillion. R. **117**, 201
— der thermische Abbau von —, II. III. Jellinek. R. **116**, 180, 181
— Volumen-Temperatur-Zeit-Beziehungen bei —, Spencer. R. **117**, 136
— Rheologie thermoplastischer Stoffe, I. Buchdahl. R. **117**, 200
Polystyrol-Lösungen, einige thermodynamische Eigenschaften von —, Doty, Brownstein u. a. R. **111**, 997
Polyurethane, Mono- und Polyisocyanate, IV. Mitteilung über —, Siefken. R. **116**, 190
Polyurethanseide, zur Frage des Färbens von —, Köster. R. **117**, 135
Polyvinylazetat, Messung des Oberflächenspannung-Oberflächen-Diagramms an Filmen von — auf Wasser, Benson und McIntosh. R. **117**, 195
Polyvinylchlorazetat, Wiley und Brauer. R. **116**, 61
Polyvinylchlorid, Studien an plastiziertem —, Alfrey, Wiederhorn, Stein u. a. R. **117**, 136
— über die Verwendung von — in der Verpackungsindustrie, Kainer. R. **116**, 192
Polyvinylester über organische —, Starck. R. **116**, 192
Polyvinylprodukte, zur Charakterisierung der Weichmacher in —, Elliot u. Mitarbeiter. R. **116**, 63
Polyvinylpyrrolidon, ein synthetisches Schutzkolloid „in vitro" und „in vive" Meidinger. R. **116**, 124
Preßstoff-Fertigteile, Messung des Oberflächenwiderstandes an — in Deutschland und England, Krassowsky. R. **116**, 62
Proteine, die Bedeutung der — beim Brauen, Sandegreen. R. **116**, 58
— die — im Werdegang des Bieres, Luers. B. **117**, 61
— Einführung von schwefelhaltigen Gruppen in —, Micheel, Istel u. a. R. **117**, 124
— die Fraktionierung von — durch Elektrophorese-Konvektion. Ein verbesserter Apparat und seine Verwendung zur Fraktionierung von Diphtherieantitoxin, Cann, Kirkwood u. a. R. **117**, 122
Protoplasma, quantitative Untersuchungen des Rheodichroismus an —, Pfeiffer. W.K. **117**, 52

Rauhigkeitsmessung mit dem Elektronenmikroskop, Seeliger. R. **116**, 53
Relaxationstheorem, über die Rolle des Maxwellschen — in der makromolekularen organischen Chemie, Umstätter. R. **116**, 180
Reibung, die Reibungszahl verschieden bearbeiteter und veredelter Oberflächen bei trockener gleitender —, Ludwig. R. **116**, 186
— Schmierung und Verschleiß, neue Erkenntnisse über —, Kindscher. R. **116**, 58
Reibung und Schmierung, Stäger, R. **117**, 132
Rheologie, Notiz über den Ursprung des Ausdruckes —, Fischer. R. **117**, 68
— industrielle — und rheologische Strukturen (Industrial Rheology and Rheological Structures), Green. R. **117**, 192
Rinderserumproteine die Fraktionierung von — durch Elektrophorese-Konvektion, Cann, Brown und Kirkwood. R. **117**, 123
Ritzhärte, Beeinflussung der — durch adsorbierte Flüssigkeitsschichten, Bochmann und Fiddecke. R. **116**, 52
Rutil-Einkristalle, Bildung und Eigenschaften von synthetischen —, Moore. R. **117**, 68

Sauerkrautlake, über ein wasserlösliches hochmolekulares Kohlenhydrat in —, Letzig. R. **116**, 188
Schaumstudien, Maaß. R. **116**, 188
— an Waschmitteln und Textilhilfsmitteln, I, II. Götte. R. **117**, 207
Schichtpreß-Stoffe, Einfluß der Temperatur auf das Kriechverhalten zweier —, Findley, Adams u. a. R. **117**, 135
Schmelzpunkt, der Einfluß der Oberfläche auf den —, Reiss und Wilson. R. **116**, 50
Schmieröl, Synthese von — durch Alkylierung von Naphthalin, Kölbel. R. **117**, 132
Schmieröle, Inhaltsanalyse von — durch selektive Adsorption, Zerbe und Höter. R. **117**, 131
— die Polymerisation des Äthylens zu —, Zorn. R. **116**, 57
Schmierstoffe, neue Kennzahlen für die Temperaturabhängigkeit der Viskosität von —, Göttner. R. **116**, 128
— die chemisch-physikalische Aufarbeitung und Wiederverwendung gebrauchter—, Emulsions—, Döring. R. **116**, 58
Schwefel, die chemischen Reaktionen des freien und des gebundenen —. Anwendung auf den Nachweis des freien — in gewissen französischen Mineralwässern, Garcia-Fernandez. R. **117**, 199
Schwefel-Sole, Lichtstreuungseigenschaften von monodispersen —. I. Monodisperse UV-Winkelstreuung. II. Einfluß des Komplex-Brechungsindex auf die Durchlässigkeit, Kenyon, La Mer. R. **117**, 67
Schutzüberzüge, Poren- und Schichtdickenbestimmung leitender und nichtleitender —, Vollmer. R. **116**, 125
Sehnenkollagen, die Schrumpfungsgeschwindigkeit von —, Weir. R. **117**, 127
Seeigeleier, die schützende Wirkung von Kationen auf das Membranbildungsvermögen von —, Dean und Moore. R. **117**, 71
Seifenlösung, Bemerkungen zur Lichtstreuung in —, Debye. R. **117**, 202
Selen, plastisch-elastisches Verhalten des glasigen —, Specker. O. **117**, 108
— über das schwarze —, Krebs. R. **116**, 182
Serum-Eisentransport, Messung des Fe-Bindungsvermögens (FeBV) im menschlichen Serum, Rath und Finch. R. **116**, 183
Serumeiweißkörper, zur Labilität der — in destilliertem Wasser, Hartmann. R. **116**, 124
Serumproteine, lipophile Eigenschaften der —, Wunderly. O. **117**, 137
— zur Frage der Bindung des Bilirubins an die —, Westphal und Gedigk. R. **116**, 182
Serum- und Plasmaproteine, Herstellung und Eigenschaften von —. XVIII. Die Isolierung von gereinigtem Fibrinogen aus Fraktion I des Menschenplasma, Morrison, Edsall u. a. R. **116**, 124
Silikone, Kittel. R. **117**, 208
— Chemie der —, Verwendung der —, Frydlender. R. **116**, 189
Sinterstoffe, zur Frage der Prüfung und Bewertung der mechanischen Eigenschaften von

—, Jung-König und Wassermann. R. **116,** 53
Spinnen, Blutdruck und Häutung bei —, Homann. R. **116,** 124
Spiralsysteme in der Organisation lebenden Materials, Francis. R. **116,** 125
Stärke, zur Chromatographie der löslichen —, Ulman. O. **116,** 10
— Gelieren, Mahlen und Homogenität von —, Sutra. R. **116,** 126
Stärkefabrikation, Bilanz der Trockensubstanz der Kartoffel bei der —, Wolff. R. **116,** 60
Stärkelösung, -pasten und ihre molekulare Bedeutung, Meyer, Bernfeld u.a. R. **117,** 132
Stoffwechselaktivität, über Beziehungen zwischen — und Akridinorangespeicherung von Zellen. Schümmelfelder. R. **116,** 124
Strukturmechanik rheonomer Systeme XV. Über die rheologischen Eigenschaften der Schmiermittel, Umstätter. O. **116,** 18
Sulfonamidharze, neuere —. I., II., Scheele, Fredenhagen u.a. R. **116,** 190

Tagungsbericht: Symposium über die Physik der Pulvermetallurgie veranstaltet von der Sylvania Electric Products Inc. auf Fort Totten, Bayside, L. I., New York, vom 24.—26 Aug. 1949, Hüttig. T. **116,** 46
— Bericht über die 48. Hauptversammlung der Deutschen Bunsengesellschaft vom 13.—15. Okt. 1949 in Wiesbaden, Müller. T. **116,** 47
— Faraday Society in Reading vom 22.—24. Sept. 1949, Beyer. T. **116,** 171
— Tagung der Textilchemiker und Koloristen vom 4.—6. Mai in Badenweiler, Zahn. T. **117,** 190
Temperaturabhängigkeit, die — von Lebensprozessen, Precht. R. **117,** 71
Testosteronpropionat, biochemische Entwicklung des Gehirns im Huhnembryo; Wirkung von —, Mandell, Stoll und Bieth. R. **116,** 182
Textilhilfsmittel, über —, Kling. R. **117,** 205
Textilien, ein einfaches Verfahren zur Messung der Wasserverdunstung durch Schichten verschiedener —, Signer und Roth. R. **117,** 64
Thermodynamik, Einführung in die chemische —, Kortüm. B. **116,** 178
Thermoplaste, die synthetischen —, Gäth. R. **116,** 189
Thermoxydverfahren, Fenner und Koch. R. **116,** 54
— der Schutz des Eisens durch thermisch erzeugte oxydische Bedeckungsschichten, Fenner und Koch. R. **116,** 54
Tonerde, das System Al_2O_3/H_2O in Beziehung zu den Eigenschaften der — als Entwässerungsmittel, Jayaraman und Srikantan. R. **117,** 203
Tonminerale, über die Austauschfähigkeit der —, Bagchi. R. **117,** 68
Tylose, ein neuer einfacher Nachweis der —, Keith. R. **116.** 188
— als Weinschönungsmittel, Kielhöfer. R. **116,** 128

Übergangstemperaturen, refraktometrische Bestimmung der — zweiter Ordnung an Polymeren, Wiley und Brauer. R. **116,** 52
Ultraschall, der Einfluß des — auf die Flüssigkeitsstruktur, Altenburg. W.K. **116,** 170

Vanadate, Schwermetall-Orthovanadate, Röntgenstudien an —, Milligan, Watt u.a. R. **116,** 181
Vinylverbindungen, Fragen des Reaktionsablaufs bei der Bildung hochpolymerer —, Küchler. R. **116,** 64
Viskoelastische Materialien, das Kriechen — bei langer Beanspruchung, Adams und Throdale. R. **116,** 191
Viskose, potentiometrische Titration von —. II., Herrent und Inoff. R. **116,** 56
Viskose-Kunstseide, permanente Imprägnierungen von — durch Einbau von Brückenbindungen, Cameron und Morton. R. **116,** 55
Viskosimeter, Steighöhen-Kapillar-—, Anpassung des — an den Bereich hoher Viskositäten, Stow, Horowitz und Elliot. R. **117,** 201
— Penetro-— für hochviskose Flüssigkeiten, Bikerman. R. **117,** 202
— über den Einfluß der Fließkurve auf die Entwicklung der modernen —, Green. R. **117,** 203
Viskosität von Ölen, Cragoesche L-Funktion für die — unter Druck bei gewissen Temperaturen, Dow, R. **117,** 200
— Änderung der absoluten — mit der Konzentration. I. II., Bose. R. **117,** 201
— ein einfaches Verfahren zur Messung der — bei hohen Temperaturen, Knappwost. R. **116,** 182
Viskositätsmessung, Elektronenzeitmesser für — Dyer. R. **117,** 121
Viskositäts-Temperaturverhalten von Schmierstoffen, über Kennzahlen für das — mit einer Einführung von Prof. Dr. Leo Ubbelohde, Goettner. B. **117,** 117
Viskositätszahl, der gegenwärtige Stand der Bestimmung der —, Davis und Elliot. R. **117,** 202
— Methode zur Berechnung der —, Billmeyer. R. **117,** 202
Vitamin C im Bestäubungstropfen von Taxus, Weber. R. **116,** 125
Vulkanisate, der Einfluß niedriger Polymerisationstemperaturen auf einige Eigenschaften von GR-S-—, Howland, Messer u.a. R **117,** 127

Waschgrundstoffe, I. Oberflächenaktivität und Waschwirkung, Lindner. R. **116,** 56
Waschvorgang, zur Kenntnis des —. V und VI., Kling. R. **116,** 57
— zur Kenntnis des —, über den Zustand von Waschmitteln in wäßrigen Lösungen und seine Bedeutung für die Waschwirkung. IV. V., Kling. R. **117,** 205
Wasser in der Industrie und im Haushalt, Leick. B. **117,** 194
— schweres, die Bestimmung von —, Puddington. R. **11,** 184
Wasserflutung als sekundäre Gewinnungsmaßnahme, Nehse. R. **117,** 133
Wasserstoff, die Rolle der Inhibitorgifte bei der elektrolytischen Abscheidung von — und der elektrolytischen Reduktion, Fischer. R. **117,** 117
Wasserstoffperoxyd-Katalyse, Beobachtungen über die Bredigsche rhythmische — an einer Quecksilberoberfläche, Bethe. R. **116,** 179
Wasserstoffüberspannung und die partielle Verhinderung der Korrosion von Eisen, Bockris und Conway. R. **116,** 184

Wolframkarbid-Titankarbid-Kobalt-Legierungen, über den Gefügeaufbau von Sinterhartmetallen, insbesondere von —, Kieffer. R. **116**, 53
Wolle, die Bindung von Säuren an—, eine quantitative Deutung auf der Grundlage der Donnanschen Theorie des Membrangleichgewichts, Peters und Speakman. R. **116**, 51
— die Kinetik der heterogenen Reaktion zwischen — und Kaliumpermanganat, Alexander und Hudson. R. **117**, 64
— waschfestere —, Kirst. R. **117**, 207
— zur Kenntnis von Querbindungen in — I. und II., Elöd und Zahn. R. **117**, 118
Wollforschung, neuere Probleme der —, Elöd und Zahn. R. **117**, 118
Wollschrumpfung, Einschränkung der — durch Melaninharze I., Maresh und Royer. R. **117**, 118

Zellstoff- und Papierindustrie, Rohstoffprobleme in der —, Schwabe. R. **116**, 127
Zellulose, Adhäsion Hochpolymerer an —, einfluß von Struktur, Polarität und Hafttemperatur, McLaren. R. **116**, 127
— Adhäsion III, Adhäsion polymerer Stoffe an — und Aluminium, McLaren und Seiler. R. **116**, 127
— der Einfluß von Änderungen im Betrag der strukturellen Ordnung auf die physikalischen Eigenschaften von — und Zelluloseazetat-Garnen, Work. R. **117**, 131
— eine neue Methode der Auswertung von Röntgenstrahlendaten von —, Tsien. R. **117**, 131
— Röntgenstrahluntersuchungen über den kristallinen Bau der —, Hermans und Weidinger. R. **117**, 130
— Molekulargewichts-Verteilung in Bambus—, Aggarwala und McCarthy. R. **117**, 202
— die Photochemie von —. Einfluß von Wasserdampf und Sauerstoff in den Gebieten des langwelligen und kurzwelligen Ultraviolett, Launer und Wilson. R. **116**, 56
Zellulose- und Holzpolyosen-Anteil, Zusammensetzung des — verschiedener Laub- und Nadelhölzer, Haas. R. **116**, 187
Zellulosefaser, der Einbau von Brückenbindungen in — mittels Diisozyanaten, Eckert und Herr. R. **117**, 131
— zur Kenntnis der —, 10 Mitt.: Über die Vorgänge beim Trocknen von Zellulosefasern, Lauer, Bezner und Dobberstein. O. **116**, 28
— zur Kenntnis der —, 11. Mitt.: die Wirkung saurer Katalysatoren beim Trocknen von Zellulosefasern, Lauer, Bezner, Dobberstein. O. **116**, 31
— Chemie und Physik von —, (Physics and Chemistry of Cellulose Fibres), Hermans. B. **116**, 177
— gewisse Änderungen in Struktur und Eigenschaften von natürlichen —, Berkley. R. **117**, 131
— Kleinwinkelstreuung der Röntgen-Strahlen in verschiedenen — und ihre Beziehung zur Mizell-Struktur, Heyn. R. **116**, 180
— Wasseraufnahme und Phasenzusammensetzung bei —, Howsman. R. **116**, 123
— über die Durchdringbarkeit der —, Frey-Wyssling. R. **117**,
— über die Quellung und den Auflösungsmechanismus von xanthogenierten Natron—, Schramek. R. **117**, 207
Zellulosehydratfaser, über das Herabsetzen der Quellfähigkeit von regenerierten — durch Trocknungsprozesse, normaler und anormaler hoher Temperaturen, Feubel und Hilgers. R. **117**, 206
— Einfluß der Feinstruktur von — auf ihre Eigenschaften, Elöd und Fröhlich. R. **116**, 55
Zellulosenitrat, Vernetzungsreaktion zwischen — in Lösung und anorganischen Salzen Campbell und Johnson. R. **116**, 126
Zerstäubungstrocknung, Untersuchungen zur —, Edeling. R. **116**, 182
— Untersuchungen zur —, Edeling. B. **117**, 61
Zuckerbestimmung, viskosimetrische — in Kartoffeln, Rossmann. R. **116**, 188
Zuckerlösung, über die Fähigkeit von —, in Gegenwart geeigneter Kolloide Gasbläschen zu halten, Schmalfuss, Schoppe u.a. O. **116**, 161
Zwischenmolekulare Kräfte, Friedrich-Freksa, Rajewsky und Schön. B. **117**, 59

Für die Schriftleitung verantwortlich: Für Originalarbeiten Prof. Dr. F. H. Müller, Marburg/Lahn und für Referate Prof. Dr. Lothar Hock, Marburg/Lahn
Anzeigenverwaltung: Dr. Karl Niedermeyer, Frankfurt a. M.-West, Georg-Speyer-Str. 76
Verlag von Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt, Holzhofallee 35 — Lizenz Nr. US-W-2040
Satz und Druck bei W Carl Winter, Darmstadt

Soeben erschien:

Praktikum als Einführung in die Arbeitsmethoden der Kolloidchemie

Von **Dozent Dr. Heinrich Thiele** (Kiel)

XII, 227 Seiten mit 112 Abb. 1950 – Preis brosch. DM 16,—, geb. DM 18,—

Hauptabschnitte des Buches: Darstellung — Dialyse — Ultrafiltration — Flockung — Sensibilisierung und Schutzwirkung — Peptisation — Auflösung — Emulsionen — Aerosole — Adsorption — Chromatographische Adsorption — Ionenaustausch — Färben und Gerben — Reaktionen an Grenzflächen — Optische Eigenschaften, Ultramikroskopie — Optische Anisotropie — Elektrisches Verhalten — Oberflächenspannung — Oberflächenfilme — Schäume — Flotation — Viskosität — Taktosole, Thixotropie, Rheopexie, Spinnbarkeit, Klebwirkung, Plastizität und Dilatanz — Quellung — Ionotropie — Gele und Gallerten — Reaktionen in Gallerten Koazervation und Synaerese — Trennung von Dispersoiden — Kolloidanalyse — Leitfähigkeitstitration und Elektrotitration — Mizellarstruktur — Anhang, Namens- und Sachregister

Für ein erfolgreiches chemisches Arbeiten ist die Kenntnis kolloidchemischer Methoden notwendig. Da dem Studierenden im allgemeinen wenig Zeit für das Praktikum zur Verfügung steht, wird er dieses auf sorgfältige Stoffauswahl Wert legende Buch gern zur Hand nehmen. Trotzdem ist das gesamte Gebiet so umfangreich, daß dem Experimentierenden die Auswahl der Versuche überlassen bleibt. Jeder Abschnitt beginnt mit einer kurzen Abgrenzung und Erläuterung und, soweit möglich, mit einem theoretischen Überblick. Zahlreiche Hinweise auf in Entwicklung befindliche Gebiete sollen den Fortgeschrittenen über das Schulmäßige hinaus zu eigener Forschungsarbeit anregen.

VERLAG DR. DIETRICH STEINKOPFF · DARMSTADT

Grundriß der Kolloidkunde

Von **Dr. Erich Manegold**

a. o. Professor und ehemals Leiter des Instituts für Kolloidchemie der Technischen Hochschule Dresden und des Instituts für allgemeine und angewandte Kolloidkunde Dresden

XI/84 Seiten mit 45 Abbildungen / Preis brosch. DM 5,50

Die Kolloidkunde, eines der umfangreichsten, reizvollsten Gebiete der Naturwissenschaften, beschäftigt sich mit den Übergangsgebilden zwischen Kleinmolekülen einerseits und den mikro- und makroskopischen Körpern andererseits.

Typische Beispiele der angewandten Kolloidkunde sind auf anorganischem Gebiet die Glasindustrie, die Keramik die Baustoff- und Bodenkunde, auf dem organischen Gebiet das Streben, die Biokolloide zu synthetisieren oder sie durch neue kolloide Kunststoffe mit besonders hochgezüchteten Eigenschaften zu ersetzen.

Im vorliegenden Grundriß wird in gedrängter disziplinierter Form eine umfassende und klare Kennzeichnung des gesamten Interessen- und Anwendungsgebietes der Kolloidkunde gegeben und damit auch insbesondere der Hochschulunterricht für Lehrer und Hörer erleichtert.

VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF · DRESDEN UND LEIPZIG

Diesem Heft liegt 1 Prospekt des Verlags Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt bei

Soeben erschien:

Die Glaselektrode und ihre Anwendungen

Von **Dr. Ludwig Kratz** (Landshut)

XII, 377 Seiten mit 77 Abb. und 20 Tabellen (1950) — Preis brosch. DM 41,50 geb. DM 44,—
(Wissenschaftliche Forschungsberichte Band 59)

Hauptkapitel des Buches: Einführung — Grundlagen und Methoden der pH-Messung mit der Glaselektrode — Anwendungen der Glaselektrode zur pH-Bestimmung, pH-Titration und als Bezugselektrode bei pH-Untersuchungen

Dieses **erste deutschsprachige Werk über die Glaselektrode,** das in ständiger Berührung mit der Praxis entstand, berichtet von der erfolgreichen Entwicklung, die die Glaselektrode in den letzten 25 Jahren genommen hat und die dazu beigetragen hat, daß sich die potentiometrische pH-Messung als eine der häufigst angewendeten physikalisch-chemischen Untersuchungsmethoden durchgesetzt hat. – Nach grundsätzlichen Betrachtungen über die pH-Definition und die Methodik der elektrometrischen pH-Messung im Lichte der modernen Flüssigkeitstheorie (Teil I) halten sich die Ausführungen über die Glaselektrode an die bewährte Dreiteilung des Stoffes in Grundlagen, Methoden (Teil II) und Anwendungen (Teil III). Teil II läßt eine lose Unterteilung in die mit der Glaselektrode zusammenhängenden chemischen und in physikalisch-meßtechnischen Probleme erkennen. In Teil III werden die präparativen, analytischen, physikalisch-chemischen, kolloidchemischen u. technisch-chemischen Anwendungen besprochen und die Möglichkeiten zur Verwendung der Glaselektrode in der Pharmazie, Biologie, Bakteriologie, Physiologie und Medizin aufgezeigt. Angeschlossen sind einige für die praktische Arbeit wichtige Tabellen.

VERLAG DR. DIETRICH STEINKOPFF · DARMSTADT

Die Thermodynamik des Wärme- und Stoffaustausches in der Verfahrenstechnik

Von **Dr.-Ing. Werner Matz**, Frankfurt (Main)-Höchst

XVI, 356 Seiten, mit 114 Abbildungen / Preis: brosch. DM 26,—, geb. DM 28,—

Das vorliegende Buch ist aus der Praxis heraus entstanden und soll dem *Ingenieur*, dem *Chemieingenieur*, dem *Betriebschemiker* und dem *Apparatebauer* die zum Verständnis des

Wärme- und Stoffaustausches

erforderlichen wissenschaftlichen Grundlagen der Thermodynamik vermitteln. Während im allgemeinen die für den *Ingenieur* geschriebenen Lehrbücher der Thermodynamik neben den allgemeinen vor allem die Grundlagen für die Wärmekraft- und Kältemaschinen in den Vordergrund stellen und die für den *Chemiker* geschriebenen jedoch ihr Hauptaugenmerk auf die *rein chemischen* Vorgänge und Verfahren richten, soll das *vorliegende Werk die thermodynamische Lücke* des „Niemandslandes" zwischen Ingenieur und Chemiker, die Thermodynamik der *Verfahrenstechnik* ausfüllen.

Der Verfasser hat die angewandte Thermodynamik um ein wertvolles und originelles Buch bereichert. In einer Geschlossenheit und der methodisch-konsequenten Durchführung der Beweisführungen stellt das Buch eine bewundernswürdige Leistung eines an verantwortlicher Stelle in der chemisch-technischen Industrie tätigen Fachmannes dar. Die Ausstattung des Buches ist ausgezeichnet. *R. Plank in: VDI-Zeitschrift*

VERLAG VON DR. DIETRICH STEINKOPFF • DARMSTADT